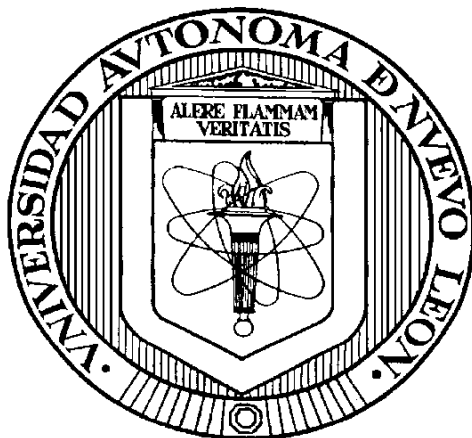


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS  
DEL SISTEMA  $\text{SNO}_2/\text{AG}_3\text{PO}_4$  BAJO LUZ XENÓN Y LED EN LA  
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN MEDIO  
ACUOSO**

**POR**

**YERANIA SARAHÍ RODRÍGUEZ RAMÍREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**SEPTIEMBRE, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS  
DEL SISTEMA  $\text{SNO}_2/\text{AG}_3\text{PO}_4$  BAJO LUZ XENÓN Y LED EN LA  
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN MEDIO  
ACUOSO**

**POR  
YERANIA SARAHÍ RODRÍGUEZ RAMÍREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**DIRECTOR DE TESIS  
DRA. MARÍA ELVIRA ZARAZÚA MORÍN**

**SEPTIEMBRE, 2019**

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL  
SISTEMA  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  BAJO LUZ XENÓN Y LED EN LA  
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN MEDIO  
ACUOSO.**

Aprobación de Tesis:

---

Dra. María Elvira Zarazúa Morín

**Directora de Tesis.**

---

Dr. Victor J. Gallegos Sánchez

**Co-director de Tesis – Revisor externo.**

---

Dr. Daniel Sánchez Martínez

**Revisor Interno.**

---

Dr. Cesar Antonio Juárez Alvarado

**Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación.**

San Nicolás de los Garza, N.L., a 6 de Septiembre de 2019

## **RESUMEN**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ingeniería Civil**

**Ing. Yerania Sarahi Rodríguez Ramírez.**

**Título del estudio: Evaluación de las propiedades fotocatalíticas del sistema  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  bajo luz Xenón y LED en la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso.**

Candidata para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

En este trabajo se estudiaron las propiedades fotocatalíticas del óxido de estaño y de la mezcla del óxido de estaño y fosfato de plata  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , que se obtuvo por el método de coprecipitación, teniendo como precursores tres tipos de óxido de estaño (comercial y 2 sintetizados mediante los métodos de estado sólido e hidrotermal). Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (**DRX**), microscopia electrónica de barrido (**MEB**), espectroscopia **UV-Vis**, fisisorción de nitrógeno (**BET**).

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo para la degradación de los colorantes orgánicos azul de metileno (10 ppm), rodamina B (5 ppm), índigo carmín (20 ppm) y orange G (30 ppm), empleando dos fuentes de irradiación LED y Xe, con la finalidad de evaluar el efecto de la adición de fosfato de plata se probaron los óxidos de estaño puros y las mezclas (99/1, 95/5, 90/10).

Los resultados obtenidos mostraron que el óxido mixto obtenido a partir de óxido de estaño sintetizado vía estado sólido, fue el que presentó una mayor eficiencia fotocatalítica comparado con el óxido de estaño puro, presentando además, una mayor degradación del colorante Azul de Metileno, en comparación con los óxidos mixtos obtenidos a partir de  $\text{SnO}_2$  comercial e hidrotermal, bajo ambas fuentes de irradiación (LED y Xe). Factores como la disminución de la recombinación y la reducción del valor de  $E_g$ , resultan determinantes para el aumento de la actividad fotocatalítica del  $\text{SnO}_2$ , al encontrarse en mezcla con el  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , (90-10), pues esto favorece la migración de las cargas a la superficie del semiconductor permitiendo así la generación de especies reductoras y oxidantes partícipes en una reacción fotocatalítica.

---

Dra. María Elvira Zarazúa Morín

**Directora de Tesis.**

---

Dr. Victor J. Gallegos Sánchez

**Co-director de Tesis**

*“Los científicos no persiguen la verdad; es ésta la que los persigue a ellos.”*

- *Karl Schlehta.*

## DEDICATORIA

A mi madre: **Sra. Elva Ramírez Ceballos**, por el amor incondicional que me ha dado a lo largo de mi vida, por el inconmensurable apoyo que me ha otorgado durante esta desafiante etapa, y por las lecciones que formaron de mí la mujer, hermana, esposa y profesionista que ahora soy. Infinitamente agradecida, te amo.

A mi padre: **Sr. Pablo Rodríguez Avitia**, por los consejos y lecciones que marcaron mi vida. Siempre agradecida.

A mis hermanos: **Gonzalo, Angélica, Pablo, Enrique**, por ser mis compañeros y amigos en esta vida que nos tocó compartir, por ser mi fuente de inspiración y de anécdotas inagotables, los amo infinitamente.

A mi esposo: **Ing. Ricardo Tijerina de los Santos**, por tu amor y paciencia inagotables, por alentarme a siempre ser mejor, te amare por siempre.

A ti hermano: **Iván**, que ya no te encuentras físicamente conmigo, pero continúas constantemente en mi mente, en mi corazón, en mis historias. Te extrañare siempre.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

A mi asesora de tesis, **Dra. Ma. Elvira Zarazúa Morín**, por el incomparable apoyo y esfuerzo en el desarrollo de este proyecto de investigación, además por brindarme amistad y escucharme incansablemente, por todos los valiosos consejos, gracias totales.

Al **Dr. Víctor Gallegos Sánchez**, co-director de este proyecto de investigación, por sus valiosas recomendaciones y aportes a este trabajo.

A todos los miembros del departamento de **Ecomateriales y Energía**; en especial, a la jefa del departamento la **Dra. Leticia Torres Guerra**, por el ejemplo de trabajo arduo e innovación y por alentarnos siempre a hacer lo que uno ama.

A mis entrañables amigos que tuve la fortuna de conocer a lo largo de este tiempo: **Ana, Sebastián y Alejandro**. Gracias por los momentos compartidos. Espero que nuestra amistad sea para siempre.

Al **CONACYT** por el apoyo económico otorgado



## CONTENIDO

Capítulo 1 .....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Los problemas ambientales.....	1
1.2 Procesos avanzados de oxidación (PAO's). ....	7
1.3 Fotocatálisis heterogénea. ....	9
1.4 Semiconductores.....	13
1.5 Métodos de síntesis.....	17
1.6 Justificación.....	18
1.7 Hipótesis.....	19
1.8 Objetivos. ....	19
Capítulo 2.....	21
2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	21
2.1 Síntesis de los fotocatalizadores.....	24
2.2 Síntesis de óxidos mixtos $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .....	28
2.3 Caracterización de los semiconductores. ....	30
2.4 Evaluación de la degradación fotocatalítica. ....	35

Capítulo 3 .....	43
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	43
3.1 Caracterización del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) grado comercial (CM). .....	44
3.2 Caracterización de los óxidos mixtos de óxido de estaño de grado comercial y fosfato de plata $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ obtenidos por el método de coprecipitación. .....	54
3.3 Caracterización del óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal $\text{SnO}_2$ – HT. ....	63
3.4 Caracterización del óxido mixto de óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal (HT) y fosfato de plata $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , obtenido por el método de coprecipitación.....	69
3.5 Caracterización del óxido de estaño sintetizado por el método de estado sólido $\text{SnO}_2$ – ES.....	74
3.6 Caracterización del óxido mixto de óxido de estaño sintetizado por el método de estado sólido (ES) y fosfato de plata $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , obtenidos por el método de coprecipitación.....	80
3.7 Pruebas fotocatalíticas. ....	85
3.8 Tiempo de vida media. ....	101
3.9 Pruebas electroquímicas. ....	103
CONCLUSIONES.....	108
REFERENCIAS.....	110

## Lista de figuras.

Figura 1.1 Cuerpos de agua contaminados por residuos de la industria textil. ....	3
Figura 1.2 Estructura química del azul de metileno [10]. ....	4
Figura 1.3 Estructura química del colorante Rodamina B. [13]. ....	5
Figura 1.4 Estructura química del colorante índigo carmín (IC). ....	6
Figura 1.5 Tecnologías avanzadas de oxidación para aguas con diferentes concentraciones de contaminantes orgánicos [21]. ....	8
Figura 1.6 Esquema del proceso fotocatalítico. ....	11
Figura 2.1 Esquema general de la metodología experimental. ....	22
Figura 2.2 Esquema de síntesis de SnO <sub>2</sub> por el método de hidrotermal. ....	26
Figura 2.3 Esquema de síntesis de SnO <sub>2</sub> por el método de estado sólido. ....	27
Figura 2.4 Esquema de la síntesis de los óxidos mixtos SnO <sub>2</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ....	29
Figura 2.5 Espectros de irradiación de a) Lámpara LED, b) Lámpara Xe. ....	36
Figura 2.6 Esquema de reacción fotocatalítica LED. ....	38
Figura 2.7 Esquema de reacción fotocatalítica Xe ....	39
Figura 3.1 Difractograma de (a) SnO <sub>2</sub> comercial, (b) SnO <sub>2</sub> tarjeta JCPDS 01-088-0287. ....	45
Figura 3.2 Micrografías del SnO <sub>2</sub> comercial (CM), a) x10, 000, b) x20, 000 ....	46
Figura 3.3 Isotherma de adsorción-desorción del SnO <sub>2</sub> - CM. ....	48
Figura 3.4 Espectro de absorción UV-Vis del SnO <sub>2</sub> - CM. ....	49
Figura 3.5 Difractograma del fosfato de plata sintetizado por coprecipitación. ....	50
Figura 3.6 Micrografías del fosfato de plata sintetizado por coprecipitación. ....	51
Figura 3.7 Isotherma de adsorción – desorción del Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , sintetizado por coprecipitación ....	52

Figura 3.8 Espectro de absorbancia del $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , sintetizado por coprecipitación .....	53
Figura 3.9 Difractogramas de los óxidos mixtos, $\text{SnO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ a) $\text{SnO}_2$ -CM, b) 99-1 %, c) 95-5 %, d) 90-10 % .....	55
Figura 3.10 Micrografías de los óxidos mixtos $\text{SnO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ a) 1%, b) 5%, c) 10%. ..	56
Figura 3.11 Isotermas de adsorción – desorción de los óxidos mixtos a) 99 – 1, b) 95 – 5, c) 90 – 10.....	58
Figura 3.12 Espectrofotometría UV-VIS de las mezclas de óxido de estaño comercial y fosfato de plata: 99% $\text{SnO}_2$ comercial Vs $\text{SnO}_2$ - 1 % $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 95% $\text{SnO}_2$ - 5 % $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 90% $\text{SnO}_2$ – 10 % $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . .....	59
Figura 3.13 Cinética de degradación del colorante azul de metileno, empleando los óxidos mixtos de grado comercial $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (90-10, 95-5, 99-1) y lámparas LED y Xe.....	62
Figura 3.14 Difractograma del óxido de estaño $\text{SnO}_2$ sintetizado por el método de hidrotermal.....	64
Figura 3.15 Micrografías del óxido de estaño $\text{SnO}_2$ sintetizado por el método de hidrotermal.....	65
Figura 3.16 Isoterma de adsorción - desorción del $\text{SnO}_2$ - HT.....	67
Figura 3.17 Espectro de absorbancia del $\text{SnO}_2$ – HT .....	68
Figura 3.18 Difractograma del óxido mixto $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (90/10) obtenido a partir del óxido de estaño sintetizado vía hidrotermal. ....	70
Figura 3.19 Micrografía del óxido mixto $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , hidrotermal.....	71
Figura 3.20 Isoterma de adsorción-desorción, del óxido mixto $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ – HT, .....	72
Figura 3.21 Espectro de absorbancia del óxido mixto $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , hidrotermal. ....	73
Figura 3.22 Difractograma del $\text{SnO}_2$ sintetizado por a) Estado sólido vs. b) hidrotermal, c) comercial. ....	75
Figura 3.23 Micrografías del $\text{SnO}_2$ – ES, 5,000 X, 20,000 X. ....	76

Figura 3.24 Isoterma de adsorción-desorción del $\text{SnO}_2$ – ES.....	78
Figura 3.25 Espectro de absorbancia del $\text{SnO}_2$ – ES.....	79
Figura 3.26 Difractograma del óxido mixto $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ estado sólido.....	81
Figura 3.27 Micrografías del óxido mixto de estado sólido $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .....	82
Figura 3.28 Isoterma de adsorción – desorción del óxido mixto de estado sólido. ....	83
Figura 3.29 Espectro de absorbancia del $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , estado sólido.....	84
Figura 3.30 Cinética de degradación del AM, empleando los óxidos mixtos ES, HT, CM (90-10), e irradiación LED.....	86
Figura 3.31 Resumen grafico de la degradación de AM empleando $\text{SnO}_2$ (ES, HT, CM) y $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (ES, HT, CM), bajo irradiación LED.....	87
Figura 3.32 Cinética de degradación del colorante RhB, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y LED.....	88
Figura 3.33 Resumen grafico de la degradación del colorante RhB, bajo irradiación LED. ....	89
Figura 3.34 Cinética de degradación del colorante índigo carmín, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y LED.....	90
Figura 3.35 Resumen grafico de la degradación del colorante índigo carmín, bajo irradiación LED. ....	91
Figura 3.36 Cinética de degradación del colorante azul de metileno, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y lámpara de Xe. ....	93
Figura 3.37 Resumen grafico de la degradación del colorante azul de metileno, bajo irradiación Xe.....	94
Figura 3.38 Cinética de degradación del colorante rodamina B, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y lámpara de Xe.....	95
Figura 3.39 Cinetica de degradación del óxido mixto HT .....	96

Figura 3.40 Resumen grafico de la degradación del colorante rodamina B, bajo irradiación Xe.....	97
Figura 3.41 Cinética de degradación del colorante índigo carmín, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y lámpara de Xe.....	98
Figura 3.42 Resumen grafico de la degradación del colorante índigo carmín, bajo irradiación Xe.....	99
Figura 3.43 Cinetica de degradacion del colorante Orange G.....	100
Figura 3.44 Resumen comparativo de la degradacion de Orange G bajo irradiacion LED y Xe .....	101
Figura 3.45 Resumen de los tiempos de vida media de los óxidos mixtos $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$ - ES y HT .....	103
Figura 3.46 Cronopotenciogramas de a) $\text{SnO}_2$ - ES y b) $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$ - ES.....	105
Figura 3.47 Cronoamperogramas del a) $\text{SnO}_2$ – ES y b) $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$ - ES.....	106
Figura 3.48 Curvas de Nyquist del $\text{SnO}_2$ - ES y $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$ - ES. ....	107

## Lista de tablas.

Tabla 2.1 Listado de reactivos utilizados.....	24
Tabla 2.2 Lista de identificación de los óxidos mixtos ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ).....	28
Tabla 3.1 Resultados obtenidos del análisis EDS del óxido de estaño comercial. ....	47
Tabla 3.2 Valores de área superficial del $\text{SnO}_2$ - comercial y de las mezclas de óxidos $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .....	57
Tabla 3.3 Resumen de valores de $E_g$ de las mezclas de $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .....	60
Tabla 3.4 Resultados obtenidos del análisis EDS del $\text{SnO}_2$ sintetizado por hidrotermal. .....	66
Tabla 3.5 Análisis elemental (EDS) del $\text{SnO}_2$ – ES .....	77
Tabla 3.6 Análisis EDS del óxido mixto $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ estado sólido .....	82

# Capítulo 1

## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 Los problemas ambientales

En las últimas décadas los problemas ambientales se han convertido en complejos escenarios a partir de los cuales se despliega un sinnúmero de reflexiones en torno a las circunstancias que enfrenta la sociedad actual [1].

Los efectos adversos potenciales derivados de la inserción de eventos tecnológicos y de un modelo de desarrollo cada vez más dependiente del consumo y uso de los recursos naturales han generado un panorama de insostenibilidad [1] Algunos de estos problemas ambientales son la degradación de bosques y de suelo, la deforestación, la pérdida de biodiversidad, la sobreexplotación de los recursos renovables, y la contaminación del aire y del agua, entre otros. La contaminación puede llegar al medio ambiente de manera natural, por desechos orgánicos producto de la naturaleza, o de manera antropogénica, producto de la vida diaria principalmente de las zonas urbanas, mediante descargas industriales no controladas, crecimiento demográfico, fuentes móviles, etc. El índice de contaminación crece cada vez más, trayendo consecuencias como la baja disponibilidad de los recursos y problemas relacionados con la salud. De manera especial, respecto a la contaminación del agua, su cuidado y protección se ha convertido en una tarea de primera línea en



la agenda de países y organismos multilaterales como las Naciones Unidas (ONU), por ser una problemática que está directamente relacionada con el desarrollo y la salud humana. [2]

### **1.1.1 La contaminación del agua.**

En México los indicadores de la calidad del agua muestran que el 73% de los cuerpos de agua del país están contaminados; el 80% de las descargas de centros urbanos y el 85% de las descargas industriales se vierten directamente en ellos sin tratamiento previo [3], estos porcentajes alarmantes hacen preocupante la situación en cuanto a los cuerpos de agua se refiere. Se sabe, además, que el consumo de agua, aun con bajos contenidos de microorganismos patógenos y compuestos tóxicos, puede producir enfermedades graves, así como desórdenes crónicos en la salud, debido a mutaciones genéticas que conducen al desarrollo de cáncer [4]. Algunos compuestos tóxicos presentes en el agua pueden ser pesticidas, fármacos y colorantes. Estos tipos de compuestos han sido denominados como colorantes emergentes, que consisten en compuestos de cierta naturaleza química, cuya presencia no es considerada como significativa en concentración, por lo que pasan inadvertidos; sin embargo, éstos tienen el potencial de generar un impacto ecológico y efectos sobre la salud [5]. Los compuestos emergentes presentan efectos significativos, alterando al sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales, aun cuando se encuentren en bajas concentraciones [6].

Dentro de la clasificación de los contaminantes emergentes, los colorantes han causado relevancia debido a su fuente de origen, proveniente de las descargas que la industria textil produce como subproducto de su proceso productivo. Los colorantes ampliamente utilizados en la industria textil cabe hacer mención que en el teñido de las fibras, los colorantes no se fijan al 100% en el tejido, por lo que las aguas residuales del proceso de teñido generalmente contienen aproximadamente entre 10 y 50 mg/L de colorantes en solución. Tales concentraciones son lo suficientemente altas para inducir una coloración notable de los cuerpos de agua receptores donde se descargan [7]. Tal como se observa en la Figura 1.1

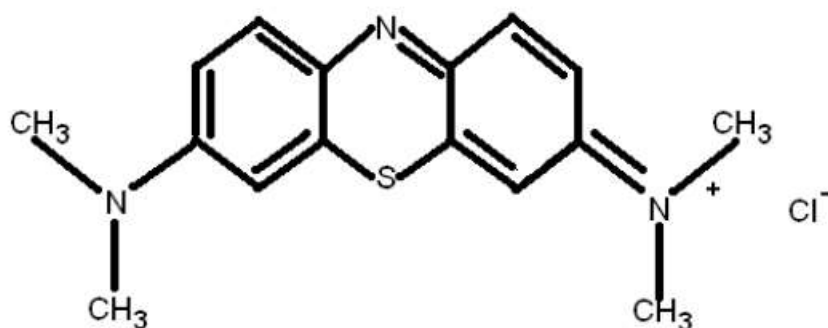


*Figura 1.1 Cuerpos de agua contaminados por residuos de la industria textil.*

#### **1.1.1.1 Los colorantes.**

Para el año 2010 se había detectado que se producen aproximadamente 100,000 tipos de colorantes diferentes con una tasa de producción anual de  $7 \times$

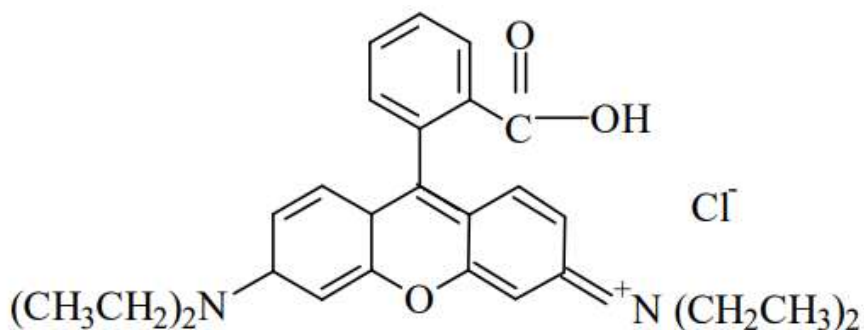
10<sup>5</sup>. Las industrias textiles consumen alrededor de 36,000 ton / año de colorantes, y cerca del 10 al 20 por ciento permanece en aguas residuales. [8] Dentro de los colorantes utilizados se puede mencionar el azul de metileno, la rodamina B, el índigo carmín y el Orange G. Por su parte, el azul de metileno (MB) es un tinte básico, que se utiliza normalmente para teñir lana y seda. También se utiliza con fines médicos para detectar algunas enfermedades. La descarga de efluentes de aguas residuales, que están contaminados con azul de metileno, para alimentar los recursos hídricos, como ríos, lagos y mares sin una degradación eficiente, produce efectos dañinos, como quemaduras en los ojos, náuseas, vómitos y diarrea [9]. La Figura 1.2 muestra la estructura química del colorante azul de metileno.



*Figura 1.2 Estructura química del azul de metileno [10].*

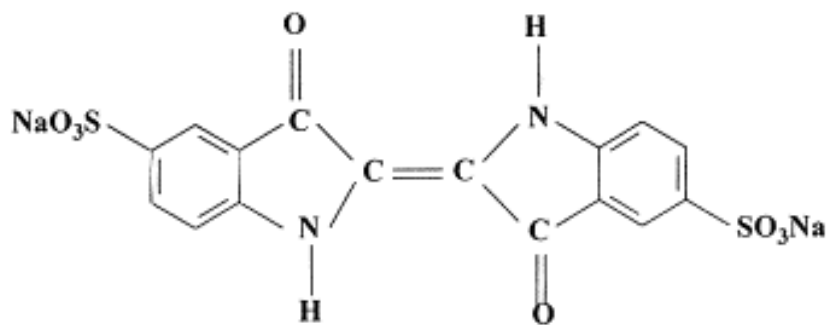
En el caso de la rodamina B (véase Figura 1.3) es un colorante frecuentemente utilizado en la industria textil para teñir en tonalidades violetas y rosadas; además, también se utiliza en la valoración de corrientes de agua como

trazador. Este colorante forma parte de la familia de los xantanos, y ha sido frecuentemente estudiado en diversas investigaciones, [11] [12][13].



*Figura 1.3 Estructura química del colorante Rodamina B. [13]*

La molécula orgánica del colorante índigo carmín es un colorante de los más antiguos que existen, pero también es uno de los más importantes y mayormente utilizados dentro de la industria textil, específicamente para teñir mezclilla. Se utiliza además frecuentemente dentro de la industria química como indicador y en otros campos de la investigación como la biología, [14][15]. La estructura química del colorante índigo carmín, se presenta en la Figura 1.4.



*Figura 1.4 Estructura química del colorante índigo carmín (IC)*

Aunado a la presencia de este tipo de complejos químicos en el agua, es necesario someter el recurso hídrico a un tratamiento previo al suministro. Actualmente existen diversos tratamientos buscando solucionar este problema, entre ellos se puede mencionar la ultrafiltración, la coagulación, la osmosis inversa y la biodegradación, cuya limitante son los altos costos, la utilización de químicos y la transformación de partículas orgánicas en subproductos, la mayoría de las veces más tóxicos que requieren un tratamiento especializado [16] Por lo cual es necesario implementar adecuados diseños de tratamientos de aguas para su eficiente remoción y para garantizar así un abastecimiento del recurso sin poner en riesgo al medio ambiente y sin comprometer la salud de la población. [17],

Una de las alternativas para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes son los procesos de oxidación avanzada, los cuales se aplican generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. [18][19]

## **1.2 Procesos avanzados de oxidación (PAO's).**

En respuesta a esta creciente demanda ambiental para la descontaminación de aguas residuales de las diferentes industrias se han desarrollado en los últimos años nuevas tecnologías, que consideran en su aplicación factores fundamentales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema; la factibilidad de reúso, la economía y la eficiencia de los procesos y sus niveles de aplicación.[20]

Se han desarrollado procesos de oxidación más eficientes llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), los cuales se aplican generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altas ( $> 1 \text{ g/l}$ ), o muy bajas ( $< 5 \text{ mg/l}$ ). La Figura 1.5 muestra las diferentes tecnologías de oxidación avanzada disponibles para el tratamiento de estas aguas, según sea el tamaño del caudal y la concentración de carbón orgánico total. [21]

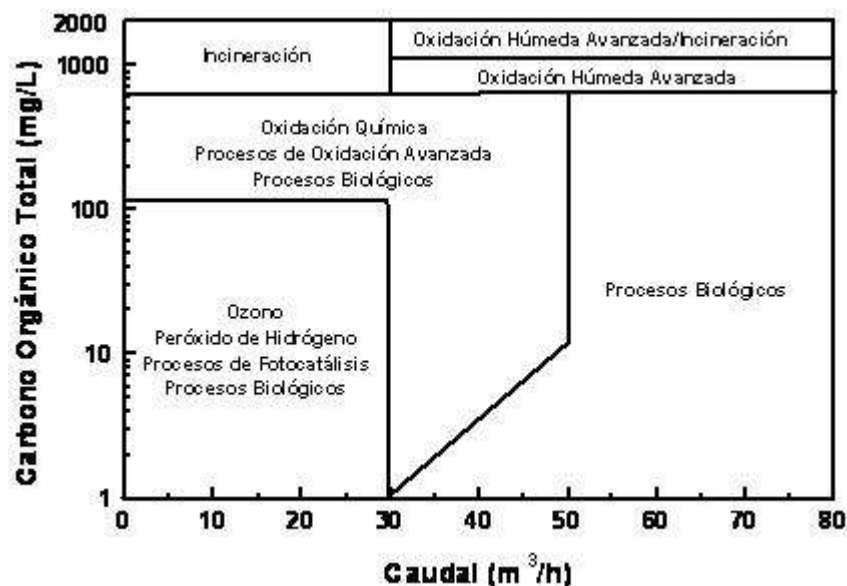


Figura 1.5 Tecnologías avanzadas de oxidación para aguas con diferentes concentraciones de contaminantes orgánicos [21].

Los PAOs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas PAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. [20]

Dentro de las principales ventajas de los procesos avanzados de oxidación se destaca que éstos no generan subproductos que resulten más tóxicos y requieran tratamientos posteriores, transforman y destruyen los contaminantes

hasta la mineralización, son altamente funcionales cuando los sistemas convencionales no son factibles. [21]

Los procesos avanzados de oxidación se pueden clasificar en, los procesos fotoquímicos y los no fotoquímicos, cuya principal diferencia es el empleo de la luz como fuente de energía para la generación de los radicales oxidantes o reductores, tal es el caso de la fotocatálisis heterogénea que se encuentra dentro de la clasificación de los procesos fotoquímicos, y ha cobrado relevancia en la aplicación para la eliminación de contaminantes orgánicos.

### **1.3 Fotocatálisis heterogénea.**

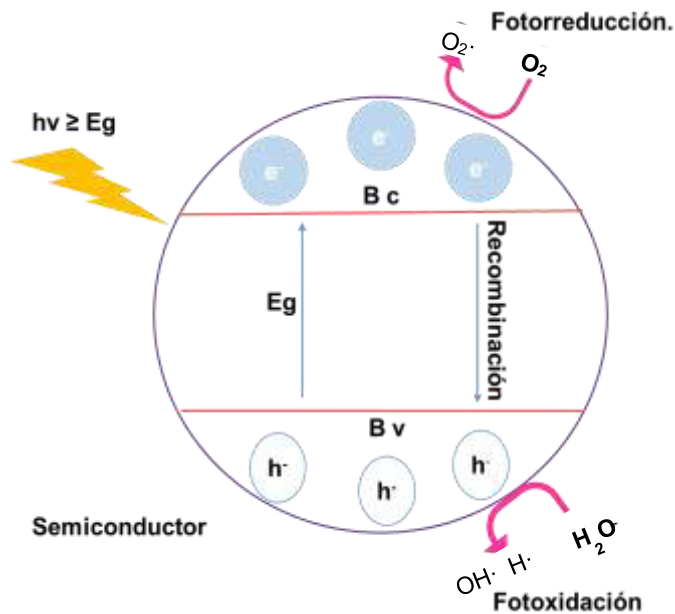
Este proceso de oxidación avanzada ha sido muy estudiado en las últimas décadas a consecuencia de su versatilidad y su potencial aplicación en la degradación de contaminantes en el agua.

La fotocatálisis heterogénea es un PAO en el cual de manera directa o indirecta se irradia luz, bien sea por fuentes artificiales o luz solar, sobre un sólido éste generalmente es un semiconductor, donde, por consecuencia de la luz, los electrones son excitados y van de la banda de valencia a la banda de conducción generando el par electrón-hueco, dando inicio al proceso fotocatalítico, en la superficie del semiconductor, promoviendo reacciones rédox. [22]

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco ( $e^- / h^+$ ) en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una



energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, ( $E_g$ ), incide sobre éste, se promueve un electrón de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco en la banda de valencia. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor, asimismo se desplazan los huecos fotogenerados. La excitación puede ser directa o indirecta, según la absorción se produzca sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad. El mecanismo ocurrido se representa en la Figura 1.6. Posteriormente, estos huecos y electrones generados deben migrar a la superficie del semiconductor, donde reaccionaran con las especies del medio generando radicales  $\cdot O_2$  y  $\cdot OH$ . [23][24]



*Figura 1.6 Esquema del proceso fotocatalítico*

Algunas de las ventajas que presenta la fotocatalisis heterogénea sobre los procesos tradicionales de tratamiento de las aguas residuales son [23]:

- Facilidad para el tratamiento de mezclas de compuestos (no selectividad).
- Tiempos cortos para la remoción.
- Obtención de efluentes de óptima calidad (mineralización completa).
- Bajos costos de operación.
- Menor consumo de energía.
- Mejor adaptación a diferentes condiciones de operación.
- Transformación química el contaminante, no sólo su cambio de fase.
- El proceso global de degradación fotocatalítica no es muy sensible a la temperatura.

Para participar en una reacción fotocatalítica, el semiconductor debe cumplir ciertos requisitos [25]:

- Inercia química y estabilidad molecular en contacto con el agua, es decir resistencia a la foto-corrosión e insolubilidad.
- Potencial rédox de la banda de conducción, lo suficientemente positivo como para oxidar los hidroxilos y, en el caso de la banda de valencia, lo suficientemente negativo como para reducir el oxígeno o la especie que se desee reducir.
- Ancho de banda que permita que sea activado mediante luz solar (UV o radiación visible)  $> 3$  eV.
- Baja toxicidad, puesto que lo que se pretende es reducir los compuestos contaminantes.
- Disponibilidad a coste reducido.

Debido a lo anterior, las investigaciones recientes se centran en obtener nuevos materiales que cumplan estas características.

## 1.4 Semiconductores.

Tal y como se enlistó en la sección anterior, existe una serie de características que un material semiconductor debe cumplir idealmente para ser partícipe dentro del proceso fotocatalítico, debido a su gran importancia dentro del proceso; pues es en la superficie de éste donde ocurre la interacción con el medio. Se pueden resaltar la estabilidad química y el valor de banda prohibida menor que los 3 eV.

Existen múltiples de estos fotosensibilizadores, tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  [26]. Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso; aunque una desventaja que presenta es el valor de  $E_g = 3.2$  eV, que lo hace activo exclusivamente en la región del UV [27].

Buscando obtener alternativas de fotocatalizadores que se adapten a las características requeridas, el óxido de estaño ha despertado un gran interés para ser empleado como fotocatalizador.

### 1.4.1 Óxido de estaño $\text{SnO}_2$

El óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), es un material abundante, posee una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo conocida como casiterita [25], cuya principal fuente en México se encuentra en el estado de San Luis Potosí [28]. De sus propiedades destacan que es un material químicamente estable, no tóxico, de bajo costo y

amigable con el medio ambiente. Dentro de las aplicaciones del óxido de estaño destacan las siguientes: en la industria del vidrio, como sensores de gas, también se utiliza en esmaltes cerámicos, y recientes investigaciones muestran su empleo como fotocatalizador, logrando mineralizar y destruir contaminantes orgánicos; sin embargo, es importante mencionar que el óxido de estaño posee un valor de banda de energía prohibida 3.6 eV, lo que hace que este material sólo sea activo en la región del ultravioleta [29].

Diversos métodos de síntesis han sido empleados para sintetizar  $\text{SnO}_2$ ; por ejemplo, sol-gel [16,30], método químico [31], coprecipitación y precursor polimérico [32], precipitación controlada [33], e hidrotermal [34]. Estudios diversos lo han mostrado como un semiconductor potencial para su aplicación en procesos fotocatalíticos; así por ejemplo, Ahmed et al. sintetizaron el  $\text{SnO}_2$  y el  $\text{SnO}_2$  decorado al 5% con plata metálica, por el método sol-gel, a una temperatura de calcinación de 500°C, y lo emplearon en la degradación de azul de metileno. Consiguieron una degradación del 90% en 120 min, y lo atribuyen a la transferencia de electrones de la banda de conducción del  $\text{SnO}_2$  al nivel fermi del Ag, generando mayor disponibilidad de radicales hidroxilo y huecos positivos, promoviendo la degradación de contaminantes orgánicos [16]. Pham Van Viet et al. sintetizaron nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ , mediante el método de hidrotermal a una temperatura de 135°C. Las nanopartículas de óxido de estaño degradaron 88.88% de azul de metileno en 30 minutos, bajo radiación UV, y el 79.26 % después de 90 minutos bajo radiación solar asistida, atribuyendo esta actividad al tamaño de partícula de 3 nm [35]. Abdelkader et al. sintetizaron nanopartículas

de óxido de estaño por el método de sol – gel, y calcinación a 450° y 650°, y lo sometieron a pruebas de adsorción, consiguiendo resultados de 84% de adsorción de congo rojo, después de 60 minutos de exposición [30].

Debido a las características y propiedades del óxido de estaño, resulta necesario promover la activación del mismo dentro del intervalo del espectro visible. Existen una variedad de técnicas que se aplican con la finalidad de mejorar las propiedades y el desempeño de los fotocatalizadores, como por ejemplo el dopaje [36], la formación de heteroestructuras [37] y la mezcla de óxidos [38].

#### **1.4.2 Óxidos mixtos.**

El acoplamiento de fotocatalizadores de semiconductores en muchos estudios se muestra como la técnica efectiva para aumentar la eficacia de la fotocatalítica al aumentar la separación de carga y alargar el nivel de recombinación. Al mismo tiempo, sus propiedades físicas y ópticas se modifican en gran medida [31,38].

Investigaciones muestran que al mezclar óxidos simples o dobles con otros óxidos, sus propiedades se ven favorecidas; tal es el caso de M. Faisal et al. quienes, sintetizaron óxido de zinc y lo doparon con óxido de estaño, para probar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de azul de metileno bajo luz visible, consiguiendo un 99% de degradación después de 120 min, con un 0.5%  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ , esto lo atribuyen a que el óxido de estaño actúa como receptor de electrones, inhibiendo la recombinación e incrementando la actividad

fotocatalítica [31]. Mendoza-Damián y colaboradores sintetizaron un óxido mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  y lo probaron en la degradación de fenol bajo irradiación UV. Obtuvieron que el porcentaje de degradación fue dos veces mayor que con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro y atribuyen estos resultados al pequeño tamaño de partícula del  $\text{SnO}_2$ . [39]. Por su parte, Abdel-Messih y colaboradores sintetizaron un óxido mixto de  $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$  y lo probaron en la degradación del colorante Rodamina B, bajo irradiación UV, obteniendo porcentajes de degradación del 92% en 3 horas, 30% más en comparación con el  $\text{TiO}_2$ , bajo las mismas condiciones.

En este sentido, se puede resaltar la influencia que tiene la aplicación de este tipo de técnicas para favorecer la actividad fotocatalítica. Con esta finalidad, el fosfato de plata es un semiconductor que ha destacado por sus particularidades y potencial aplicación en procesos fotoinducidos.

#### **1.4.3 Fosfato de plata $\text{Ag}_3\text{PO}_4$**

El fosfato de plata  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , es un material abundante proveniente del mineral de la plata. El principal yacimiento de este mineral en el país se encuentra en el estado de Zacatecas [41]. Dentro de sus aplicaciones se incluyen, bactericida, químicos fotográficos y antisépticos. Entre sus propiedades se puede destacar que es un material no tóxico y, por lo tanto, amigable con el medio ambiente [42]. Adicionalmente, el fosfato de plata presenta una alta actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos, bajo el espectro visible; esto debido al valor de banda de energía prohibida igual a 2.6 eV [43]. Y. Hu et al. sintetizaron un compuesto de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_2$ , por los métodos de hidrotermal y

precipitación, y probaron sus propiedades fotocatalíticas para la degradación de rodamina B, presentando el compuesto, a relación molar 1:1, la mayor eficiencia en fotodegradación (97% en 30 min), 2.2 veces más que el  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_2$ . Esto lo atribuyen a que presenta más efectividad en la separación del par hueco-electrón. Dong et al. sintetizaron un compuesto de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{ZnO}$  por el método de solvotermal, en una relación molar 1:40, bajo la radiación de una lámpara de Xe de 300 W, obteniendo una eficiencia del 93 % de rodamina B luego de 30 min, atribuyéndolo a que el fosfato de plata promueve la separación de cargas, y aumenta con esto la actividad fotocatalítica [43]. X. Cui et al. sintetizaron microcristales de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a  $120^\circ$  por el método de hidrotermal, consiguiendo una degradación de 97 % en 6 minutos y lo atribuyen a la alta eficiencia de separación del par hueco – electrón [44].

### **1.5 Métodos de síntesis.**

El método de síntesis resulta uno de los factores que influyen mayoritariamente en las propiedades fotocatalíticas de los materiales; por lo tanto, existe una variedad de métodos que se aplican según aquellas propiedades que se busque favorecer; por ejemplo, se puede mencionar el estado sólido, que permite obtener materiales con alto grado de pureza mediante el tratamiento térmico de los precursores. Existen, además, otros métodos frecuentemente utilizados como el sol-gel, el hidrotermal, la co-precipitación, etc, que se caracterizan principalmente por su simplicidad de ejecución y por permitir controlar factores como la morfología y el tamaño de cristal.



### **1.5.1 Hidrotermal.**

El método de síntesis por hidrotermal [45] consiste en una reacción heterogénea en un medio acuoso, por encima de 100 °C y 1 bar. Regularmente en este método los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. [46]

### **1.4.2 Estado sólido.**

Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. Es un método de síntesis a altas temperaturas, en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones de estado sólido. El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos [47].

### **1.6 Justificación.**

Por causa del problema del incremento de la contaminación en los cuerpos de agua que se ha presentado en las últimas décadas y por la necesidad de implementación de técnicas que permitan la descontaminación de los mismos de manera eficiente, resulta de gran importancia la búsqueda y aplicación de

nuevos métodos para la eliminación de los contaminantes presentes en el agua, que sean efectivos y amigables con el medio ambiente. En este sentido la fotocátalisis heterogénea ha sido propuesta como una tecnología avanzada y alternativa ante este problema. Por tal motivo en los últimos años se ha despertado el interés de la comunidad científica por desarrollar nuevos materiales semiconductores que puedan ser utilizados como catalizadores dentro del proceso fotocatalítico, enfatizando en aquellos que sean activos bajo irradiación visible.

Con base en lo anterior, se consideró el empleo del  $\text{SnO}_2$  y del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , para evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de molecular orgánicas bajo la irradiación de luz LED y Xe.

## **1.7 Hipótesis.**

El  $\text{SnO}_2$  será mayormente activo en la región del espectro visible para la degradación de contaminantes orgánicos, al añadir diversas cantidades de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , el cual promoverá una disminución de la recombinación del par hueco electrón.

## **1.8 Objetivos.**

### **1.8.1 Objetivo general.**

Degradar contaminantes orgánicos en un medio acuoso, utilizando óxido de estaño sintético, comercial y la mezcla de estos óxidos con fosfato de plata, en proporciones diferentes, mediante procesos fotocatalíticos, empleando fuentes de bajo consumo de energía

### **1.8.2 Objetivos específicos.**

- Evaluar las propiedades físicas y químicas del óxido de estaño comercial, por medio de una caracterización integral.
- Estudiar la actividad fotocatalítica del óxido de estaño comercial en la degradación de colorantes, bajo dos tipos de iluminación.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las mezclas de óxido de estaño comercial y fosfato de plata por el método de co-precipitación, para determinar el grado de influencia del fosfato de plata.
- Sintetizar óxido de estaño por los métodos de hidrotermal y estado sólido.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados y de las mezclas a partir de los mismos por medio de una caracterización integral.
- Estudiar la actividad fotocatalítica de los óxidos sintetizados y las mezclas con fosfato de plata.

## Capítulo 2

### 2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describen en detalle los procedimientos y las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los materiales objeto de estudio: el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), comercial y sintetizado, mediante los métodos de hidrotermal y estado sólido; así como la síntesis de los óxidos mixtos de ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), obtenidos in-situ por el método de coprecipitación. En la preparación de los óxidos mixtos se emplearon como materia prima los óxidos de estaño de tres fuentes diferentes (uno grado reactivo y dos producidos sintéticamente mediante los métodos de hidrotermal y estado sólido).

Además, se describen las técnicas empleadas para la caracterización de los semiconductores objeto de estudio y las condiciones bajo las cuales éstos fueron evaluados en su desempeño fotocatalítico. En la Figura 2.1 se muestra el procedimiento general del método experimental empleado en este trabajo de investigación.

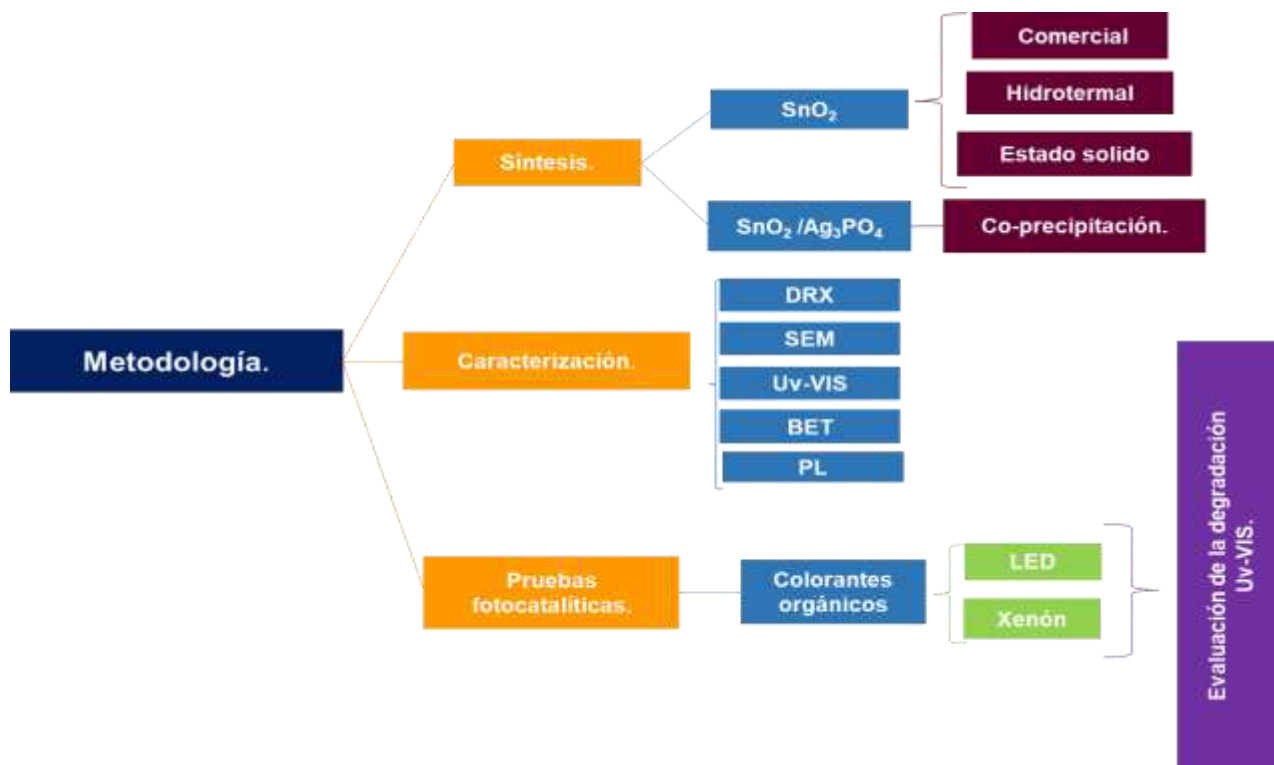


Figura 2.1 Esquema general de la metodología experimental

Con la finalidad de estudiar las propiedades físicas y químicas de los semiconductores: SnO<sub>2</sub> (grado comercial y los sintetizados por los métodos de hidrotermal y estado sólido), del Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y de los óxidos mixtos de SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que fueron obtenidos variando el % en peso (99-1, 95-5 90-10), mediante el método de coprecipitación, así como la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los mismos, primeramente se procedió a caracterizar el SnO<sub>2</sub> de grado comercial por diferentes técnicas, tales como la difracción de rayos X (DRX), la microscopia electrónica de barrido (MEB), la fisisorción de nitrógeno (BET), y la espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-VIS). La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en la degradación de tres colorantes

orgánicos (azul de metileno 10 ppm, rodamina B 5 ppm, índigo carmín 20 ppm). Posteriormente se llevó a cabo la caracterización y las pruebas fotocatalíticas de los óxidos mixtos ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), sintetizados a partir del óxido de estaño comercial y fosfato de plata, sintetizado por el método de coprecipitación. Estos óxidos fueron preparados “in-situ” por el método de coprecipitación. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó el óxido mixto con resultados más favorecedores. En seguida fue sintetizado el  $\text{SnO}_2$  por los métodos de hidrotermal y estado sólido, bajo un tratamiento térmico de  $300^\circ$  hasta  $650^\circ$ , con rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , durante siete horas y media. Posteriormente, empleando estos óxidos de estaño, se prepararon los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  en diferentes relaciones, por el método de coprecipitación. Es importante mencionar que, los óxidos mixtos se obtuvieron sin tratamientos térmicos posteriores.

Los materiales obtenidos fueron evaluados fotocatalíticamente para la degradación de los colorantes orgánicos Azul de Metileno (MB) a 10 ppm, Rodamina B (RhB) a 5 ppm, Índigo carmín (IC) a 20 ppm y Orange G (OG) a 20 ppm, empleando dos fuentes de irradiación, LED y Xe. Finalmente. El seguimiento a las reacciones fotocatalíticas se realizó mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis.

## 2.1 Síntesis de los fotocatalizadores.

El óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) se obtuvo por dos métodos de síntesis: hidrotermal y estado sólido; por su parte, la mezcla con fosfato de plata ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) (en diferentes proporciones en peso, 99:1, 95:5, 90:10, respectivamente) se obtuvo por el método de coprecipitación. En la Tabla 2.1 se presentan los precursores empleados en los diferentes procedimientos de síntesis, para la obtención de los materiales.

*Tabla 2.1 Listado de reactivos utilizados.*

REACTIVO	FÓRMULA	MARCA	GRADO DE PUREZA
Oxido de estaño	$\text{SnO}_2$	Sigma Aldrich	99.9%
Cloruro de estaño dihidratado.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fermont	98.2%
Nitrato de plata	$\text{AgNO}_3$	DEQ	100%
Fosfato de amonio	$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	Fermont	98.3%
Hidróxido de potasio	$\text{KOH}$	Fermont	88.3%
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	DEQ	99.9%
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	-	DI
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	DEQ	99.9%

### 2.1.1 Síntesis de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) por el método de hidrotermal (Ht).

La síntesis del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) se llevó a cabo siguiendo los pasos descritos en la Figura 2.2. Primeramente, en un vaso de precipitado se colocaron 15 ml de agua desionizada y 15 ml de etanol, en seguida se añadieron 1.60 gr

de cloruro de estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ajustando el pH a un valor de 11. Para ello se utilizaron 4.1 ml de una solución de hidróxido de potasio (KOH), a una concentración 5M. El líquido obtenido fue de color blanco y aspecto láctico. La solución permaneció en agitación magnética a 400 RPM durante una hora. Transcurrido el tiempo, la solución fue transferida a una autoclave de teflón, que fue cerrada de manera hermética y colocada en un reactor de acero inoxidable. El reactor fue colocado en un horno eléctrico, a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , durante 6 horas. Una vez que el tiempo de reacción se completó, el reactor utilizado se retiró del horno y se puso en enfriamiento a temperatura ambiente. El producto obtenido fue sometido a una serie de lavados con una mezcla 1:1 de agua y metanol, y centrifugado a una velocidad de 3600 RPM. El producto recuperado fue secado en una plancha de calentamiento a  $90^\circ\text{C}$ , durante 12 horas. Al término de ese tiempo se obtuvo una pasta seca de color gris oscuro, se molió en un mortero de ágata para homogenizar su textura y obtener un polvo fino. El polvo fue sometido a un tratamiento térmico de  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto, de la siguiente manera: a  $300^\circ\text{C}$  dos horas,  $500^\circ$  dos horas y media y finalmente tres horas a  $650^\circ\text{C}$ . El material obtenido fue un polvo de color blanco marfil. Posteriormente el fotocatalizador fue sometido a una caracterización integral.



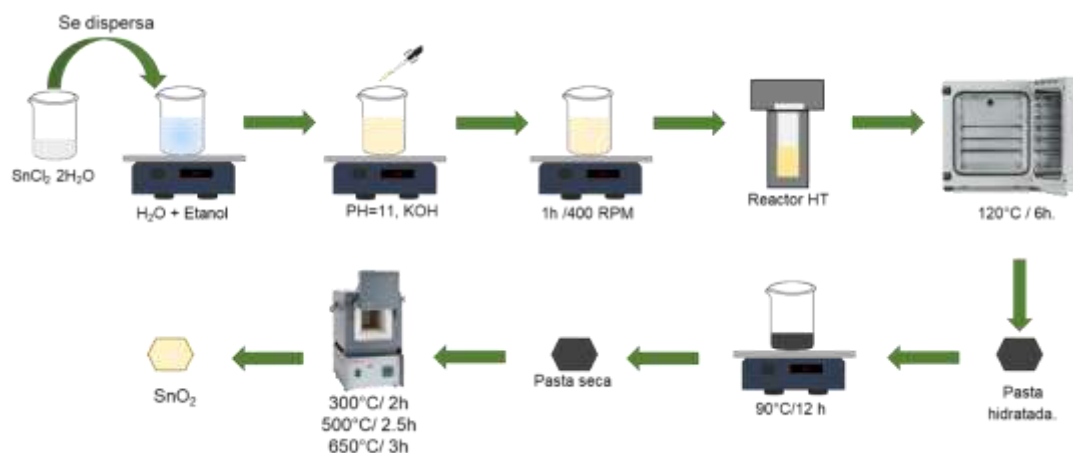


Figura 2.2 Esquema de síntesis de  $\text{SnO}_2$  por el método de hidrotermal

### 2.1.2 Síntesis de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) por el método de estado sólido (Es).

El óxido de estaño  $\text{SnO}_2$  sintetizado por el método de estado sólido se obtuvo siguiendo los pasos descritos en la Figura 2.3. Primeramente, en un mortero de ágata se agregaron 1.12 gr de perlas de hidróxido de potasio (KOH); estas se molieron hasta lograr su pulverización; posteriormente se agregaron 2.26 gr de cloruro de estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Inmediatamente inició una reacción exotérmica y se produjo un cambio de color a gris oscuro y una textura pastosa. Ambos precursores fueron sometidos a molienda constante durante una hora. El producto obtenido fue un polvo muy fino de color gris oscuro. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se procedió a realizar lavados con agua destilada, en baño de ultrasonido, durante 15 minutos, seguido de centrifugado a 3500 RPM durante 10 minutos. Este proceso se repitió hasta que las trazas de cloro en la solución de lavado desaparecieron; esto se detectó utilizando un

indicador de nitrato de plata, a una concentración de 5M. Una vez que las trazas de cloro se eliminaron, el producto se secó en una plancha de calentamiento, a una temperatura de 85°C. El material obtenido fue llevado a tratamiento térmico que fue de 300 °C a 650°C en un tiempo total de siete horas y media, con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, permaneciendo dos horas a 300°C, dos horas y media a 500° y finalmente tres horas a 650°C. El producto resultante fue de color blanco marfil. Posteriormente el fotocatalizador fue sometido a una caracterización integral.

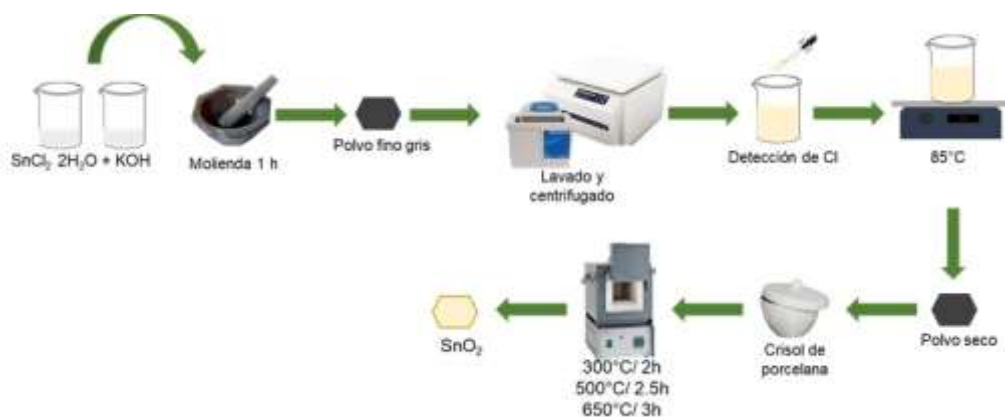


Figura 2.3 Esquema de síntesis de  $\text{SnO}_2$  por el método de estado sólido.

## 2.2 Síntesis de óxidos mixtos $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

Se estudió una serie de óxidos mixtos de óxido de estaño y fosfato de plata, variando la proporción en peso de cada uno de ellos; la mezcla de los óxidos fue realizada por el método de coprecipitación. En la Tabla 2.2 se enlistan las mezclas preparadas: se asignaron las siglas CM para aquellas mezclas realizadas utilizando como base óxido de estaño comercial, HT para aquellas mezclas realizadas utilizando como base óxido de estaño sintetizado por hidrotermal, y ES para aquellos materiales obtenidos utilizando óxido de estaño sintetizado por estado sólido. Además a cada sigla la acompañan las numeraciones; 90-10, 95-5 y 99-1, que representan los porcentajes en peso utilizados de cada uno de los óxidos mixtos; óxido de estaño – fosfato de plata, ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) respectivamente.

*Tabla 2.2 Lista de identificación de los óxidos mixtos ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ )*

<b>Identificación</b>	<b><math>\text{SnO}_2</math> (% peso)</b>	<b><math>\text{Ag}_3\text{PO}_4</math> (% peso)</b>
CM 90-10	90	10
CM 95-5	95	5
CM 99-1	99	1
HT 90- 10	90	10
ES 90-10	90	10

### 2.2.1 Síntesis de óxidos mixtos $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ por el método de coprecipitación.

Para la síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  se utilizaron como precursores tres tipos de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ): uno comercial, y dos sintetizados (obtenidos por los métodos de hidrotérmal y estado sólido) y el fosfato de plata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) preparado mediante el método de coprecipitación. La obtención de la mezcla de óxidos ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) se realizó in situ, el método empleado fue el de coprecipitación, siguiendo los pasos ilustrados en la Figura 2.4 que se encuentra a continuación.

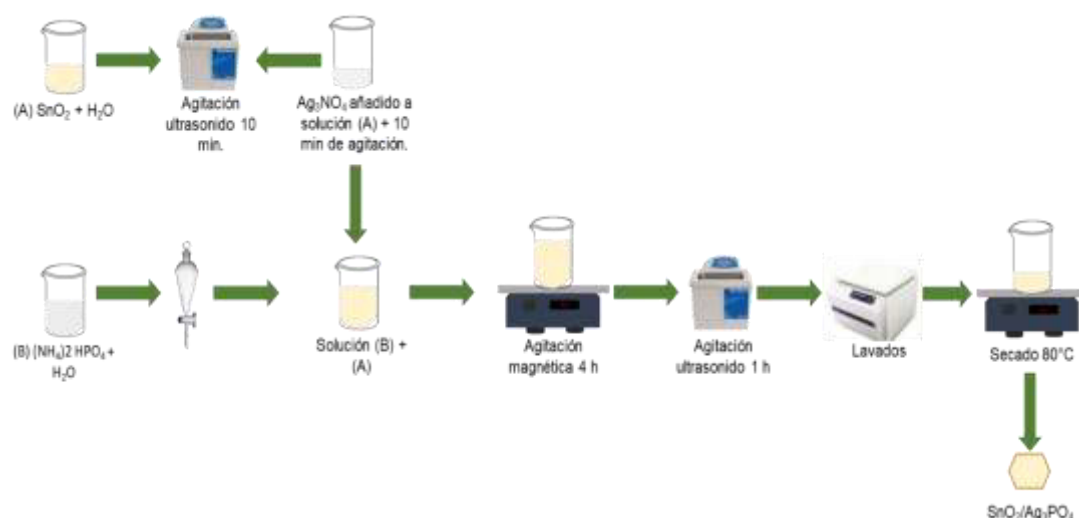


Figura 2.4 Esquema de la síntesis de los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

Así, por ejemplo para la obtención de la mezcla  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (90/10), proporción de% en peso, el procedimiento fue el siguiente: en un vaso de precipitado se pesaron 0.90 gr de  $\text{SnO}_2$  (comercial, hidrotermal o estado sólido), se adicionaron 50 ml de agua desionizada, y se mantuvieron en agitación por ultrasonido durante 5 minutos. Posteriormente se dispersaron 0.1217 gr de nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  continuando la agitación durante 10 minutos, en la solución (A). Por otra parte, se preparó una solución (B) en 50 ml de agua desionizada, se dispersaron 0.0315 gr de fosfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ ; posteriormente fue transferida a un embudo de separación y añadida gota a gota a la solución (A), una vez terminada la adición, el producto fue mantenido en agitación magnética durante 4 horas. Una vez transcurrido este tiempo, el recipiente fue colocado en un baño de ultrasonido, permaneciendo bajo agitación durante una hora. Al término de ese tiempo se obtuvo una pasta húmeda de color blanco marfil, la cual fue lavada y centrifugada con una mezcla de agua destilada y etanol, en relación 1:1. Finalmente, el material se secó a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , y el fotocatalizador obtenido se caracterizó.

### **2.3 Caracterización de los semiconductores.**

Los semiconductores fueron caracterizados mediante diversas técnicas, tales como: la difracción de rayos X (DRX), la microscopia electrónica de barrido (MEB), la fisisorción de nitrógeno (BET), y la espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-VIS).

### **2.3.1 Difracción de Rayos –X (DRX).**

Los fotocatalizadores sintetizados se sometieron a una caracterización por medio de la técnica de difracción de rayos X, con el objetivo de identificar las fases presentes y con ello corroborar la pureza de la fase de interés en el material sintetizado. La técnica de difracción de rayos X, proporciona información relacionada con las propiedades cristaloquímicas y estructurales de un material.

Los rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. Los rayos-X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada de manera repentina. Estas partículas (generalmente electrones) interaccionan con la materia generando una dispersión electromagnética secundaria; por lo cual, si se hace incidir un haz de rayos-X sobre un cristal, éste, al chocar con los átomos, propicia que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren a la misma frecuencia que la radiación incidida.

Cuando el voltaje de la radiación generada supera cierto valor crítico, aparecen picos o espectros, estrechos y agudos en determinadas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. La longitud de onda depende de la naturaleza de la materia analizada y estos picos son denominados líneas o espectros característicos.

La caracterización estructural de este trabajo de investigación se realizó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de rayos-X BRUKER modelo D8 Advance, con una radiación Cu  $k\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å), equipado con un detector Vantec. El análisis se realizó depositando las muestras en un

portamuestras y se realizaron las mediciones en un intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ . Posterior al análisis para la identificación de las fases de los semiconductores se utilizó la base de datos JCPDS (Join Commite on Powder Diffraction Sdandards).

### **2.3.2 Microscopia electrónica de barrido. (MEB)**

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis instrumental que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos, además el estudio de la morfología y el análisis elemental (cualitativo y semicuantitativo) por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

En este trabajo de investigación la técnica fue empleada para conocer la morfología de los materiales sintetizados y además, su composición elemental por EDS, utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío modelo: JEOL JSM-6490 LV, equipado con un detector de electrones secundarios para la obtención de imágenes de alta resolución, SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, BEI (Backscattered Electron Image), y uno de energía dispersiva EDS (Snergy Dispersive Spectrometer) que permite mediante los Rayos X generados por la muestra realizar análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie del material.

El análisis se realizó colocando una fracción del material sobre una cinta de carbón. Posteriormente, las muestras de  $\text{SnO}_2$  fueron recubiertas con oro-paladio, mientras que las muestras que se encontraban en la mezcla  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  se analizaron sin ningún recubrimiento, para evitar la interferencia del oro-paladio en la detección del fósforo en el análisis EDS. Se obtuvieron micrografías a diferentes magnificaciones y se verificó la composición química de cada material mediante el análisis EDS.

### **2.3.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).**

El área superficial de un material es una propiedad de importancia en los materiales, con fines de aplicación en fotocatalisis. Esta determinación permite conocer el tamaño del área de contacto entre el medio y el semiconductor.

La fisisorción de nitrógeno es una técnica que permite estudiar la estructura porosa de sólidos de todo tipo, ya sean orgánicos o inorgánicos, por medio de isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno. Para determinar el tipo, el volumen y el tamaño de poro. En la técnica de fisisorción de nitrógeno se mide bajo condiciones isotérmicas ( $\sim 77 \text{ K}$ ) la cantidad de nitrógeno retenido por un sólido, a medida que se varía la presión. A la relación entre la cantidad de gas adsorbido en función de la presión se le conoce como isoterma de fisisorción y el análisis de tales isothermas constituye un método convencional para el estudio de la porosidad de materiales porosos [32].



En este estudio esta técnica se empleó para conocer el área superficial del material sintetizado, mediante el método BET, utilizando el equipo de fisisorción de nitrógeno BELLSORP II, con un tiempo de degasificación de 1 h a 300°C.

#### **2.3.4 Espectrofotometría UV-VIS.**

El valor de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de un fotocatalizador puede determinarse a través de su espectro de absorción. Esta determinación permite conocer la longitud de onda a la cual los materiales se activan. Los valores de longitud de onda pueden estar dentro del espectro electromagnético ultravioleta o visible.

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión X, pasando esta al estado excitado, X-, el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra, es posible relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

En este trabajo de investigación los espectros de absorción de los fotocatalizadores se obtuvieron utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Agilent

Technologies carry series, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos. Para la medición de las muestras se colocó el material en un portamuestras cilíndrico, a través del cual el haz tiene interacciones con la muestra, las mediciones se realizaron en un intervalo de 200 a 800 nm en la modalidad de absorbancia.

Una vez que se obtuvieron los espectros de absorbancia, se determinó la longitud de onda de mayor absorbancia ( $\lambda$ ), extrapolando la pendiente de absorbancia con su intersección en la longitud de onda ( $\lambda$ ), obteniendo así el valor de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) con la siguiente ecuación (1):

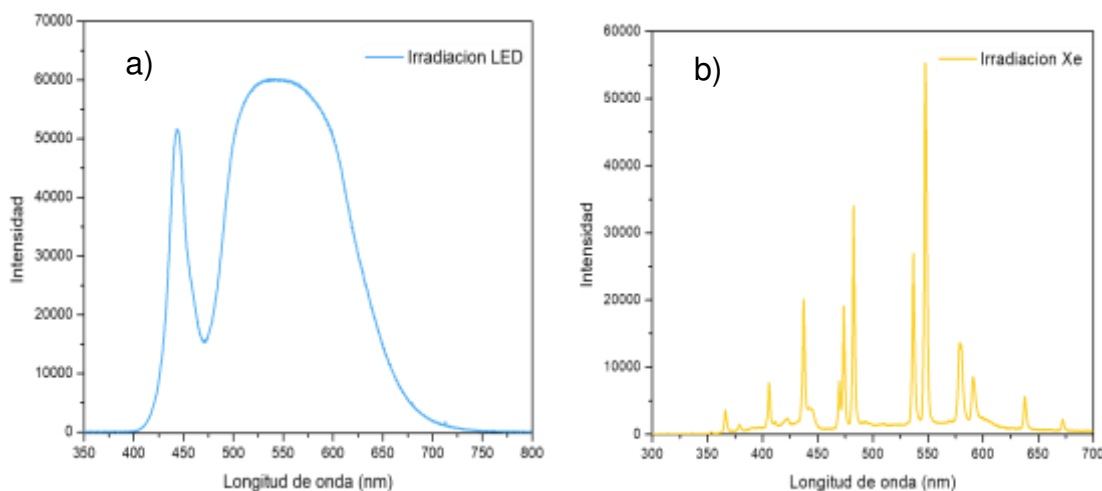
$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde:

- $E_g$ : es la energía prohibida, eV,
- $h$ : es la constante de Plank ,  $6.63 \times 10^{-34}$  J-s,
- $c$ : es la velocidad de la luz,  $3 \times 10^8$  m/s<sup>2</sup> y,
- $\lambda$ : es la longitud de onda que absorbe el fotocatalizador, nm.

## **2.4 Evaluación de la degradación fotocatalítica.**

Las pruebas fotocatalíticas de degradación se llevaron a cabo utilizando dos tipos de iluminación, LED y Xe. En la Figura 2.5 se muestran los espectros de irradiación de cada una de las fuentes de iluminación empleadas.



*Figura 2.5 Espectros de irradiación de a) Lámpara LED, b) Lámpara Xe.*

La imagen muestra que para las lámparas LED Figura 2.5 (a), la emisión más baja se da a 400 nm, que corresponde al inicio de la región visible del espectro de luz, y el mayor porcentaje de irradiación se da entre 500 y 700 nm, lo cual aún se encuentra dentro del intervalo visible.

En cuanto a la radiación emitida por la lámpara de Xe Figura 2.5 (b), se observa que la emisión comienza a partir de los 325 nm, aproximadamente. Esta longitud de onda corresponde a radiación UV hasta los 400 nm, a partir de los 400 nm hasta los 700 nm. Las emisiones corresponden a la región del espectro visible; la iluminación emitida por lámpara de Xe presenta el mayor porcentaje de irradiación, aproximadamente a los 550 nm.

#### **2.4.1 Pruebas fotocatalíticas bajo irradiación LED.**

Con la finalidad de evaluar las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores sintetizados y sus óxidos mixtos bajo la irradiación de luz LED, se probaron en la degradación de colorantes orgánicos como: Azul de Metileno (MB) a 10ppm, Rodamina B (RhB) a 5ppm, Indigo carmín (IC) a 20ppm y Orange G (OG) a 20ppm.

El procedimiento seguido para esta evaluación es el siguiente: en un vaso de precipitado de 200 ml, se colocaron 180 ml de la solución problema, MB (10 ppm), RhB (10 ppm), IC (20 ppm), OG (20 ppm), y 180 mg del fotocatalizador, en una relación 1:1. Cada prueba fue de 1 h, en oscuridad, para alcanzar un equilibrio absorción-desorción y 5 h en iluminación, tiempo en el que la solución se mantuvo en agitación constante a 600 RPM, sobre una plancha de agitación magnética. La lámpara utilizada fue de tipo LED de luz fría, de 7 w y 6000K marca HTC, la cual se colocó en la parte superior del vaso, tal y como se muestra en la Figura 2.6



*Figura 2.6 Esquema de reacción fotocatalítica LED.*

Una vez iniciada la reacción fotocatalítica, se tomó la primera muestra de aproximadamente 5 ml, al transcurrir la primera hora en obscuridad; posteriormente se encendió la lámpara y se tomaron muestras cada 30 minutos, durante las primeras 2 horas de reacción y cada hora durante las 3 horas restantes. Seguido de esto, las muestras fueron decantadas para separar el polvo de la solución. Finalmente, las muestras en solución fueron analizadas por espectroscopia de Uv-Vis, a la longitud de onda de máxima absorbancia de cada uno de los compuestos orgánicos. Estas condiciones fueron aplicadas para cada una de las moléculas orgánicas modelo

#### **2.4.2 Pruebas fotocatalíticas Xe.**

Las pruebas de degradación bajo irradiación Xe se desarrollaron para la evaluación de la degradación de los colorantes Azul de Metileno (MB), Rodamina

B (RhB), Índigo carmín (IC) y Orange G (OG), utilizando los semiconductores sintetizados.

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de 200 ml, que consta de una entrada y una salida para la recirculación de agua, que permite mantener una temperatura ambiente al interior, y una tapa donde se introduce la lámpara, haciendo que ésta quede en el centro y que permita la toma de muestras a través de dos orificios. La lámpara utilizada fue una lámpara de Xe de 35w, que fue introducida en la parte superior de la tapa del reactor, tal y como se muestra en la Figura 2.7



*Figura 2.7 Esquema de reacción fotocatalítica Xe.*

Para realizar las pruebas fotocatalíticas se colocaron 180 ml de la solución problema, MB (10 ppm), RhB (10 ppm), IC (20 ppm), OG (20 ppm), y 180 mg del fotocatalizador, en una relación 1:1. El tiempo de cada prueba fue de 1 h en oscuridad, para alcanzar un equilibrio absorción-desorción y 5 h en iluminación, tiempo en el que la solución se mantuvo en agitación constante a 600 RPM sobre una plancha de agitación magnética. Una vez iniciada la reacción fotocatalítica se tomó la primera muestra de aproximadamente 5 ml al transcurrir la primera hora en oscuridad. Posteriormente se encendió la lámpara y se tomaron muestras cada 30 minutos, durante las primeras 2 horas de reacción y cada hora durante las 3 horas restantes. En el caso específico de la molécula orgánica del colorante índigo carmín y los óxidos mixtos (90-10), la primera muestra fue al transcurrir 60 minutos en oscuridad; al encender la lámpara se tomaron muestras cada 15 minutos, hasta completar un tiempo total de 120 minutos. Seguido de esto, las muestras fueron decantadas para separar el polvo de la solución. Finalmente, las muestras en solución fueron analizadas por espectroscopia de Uv-Vis, a la longitud de onda de máxima absorbancia de cada uno de los compuestos orgánicos.

## **2.5 Determinación del tiempo de vida media.**

Para la evaluación de la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores sintetizados en la degradación de los colorantes orgánicos es necesario manejar los datos de  $C/C_0$  Vs  $t$ , aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, para una reacción de primer orden. Donde, se tiene que:

$$-\frac{dC}{dt} = k' C \quad (2)$$

Donde:

- $k'$  : es la constante de descomposición aparente,
- $C$ : es la concentración.

Al integrar la ecuación anterior se tiene:

$$\ln C = \ln C_0 - k' t \quad (3)$$

Donde:

- $C_0$ : concentración inicial a un  $t=0$ , y
- $C$ : es la concentración a n tiempo

Entonces, tomando como base la ecuación anterior, se construye una gráfica a partir de los datos resultados de la  $\ln C/C_0$ . El valor de la pendiente se toma como  $k'$ ; por tanto, se determina así el valor de la velocidad de descomposición aparente de cada una de las muestras y, finalmente, para calcular el tiempo de vida media de cada reacción, se sustituye el valor de  $k'$  obtenido previamente en la siguiente ecuación.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k' \quad (4)$$



## 2.6 Pruebas electroquímicas.

Estas pruebas están basadas en la perturbación de una variable eléctrica en el potencial e intensidad de corriente, para medir una respuesta de este sistema en función de una variable electroquímica, es posible realizar estas medidas en estado estacionario o de forma transitoria. Las medidas fotoelectroquímicas requieren de una fuente constante o interrumpida de luz que puede ser mono o policromática.

Las pruebas electroquímicas requieren de un potencióstato-galvanostato y de una celda electroquímica con ventana de cuarzo de 3 electrodos conectados, donde se colocan el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y el contraelectrodo (Pb). Como electrodo de trabajo se empleó una placa de vidrio conductor (FTO), y en ella se depositó en un área de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$  una suspensión del catalizador a analizar ( $\text{SnO}_2$  – ES y  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – ES). El electrolito empleado fue una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M, inyectada con nitrógeno durante 20 minutos. El potencial fue controlado mediante un potencióstato marca AUTOLAB, modelo PGSTAT302 N.

## Capítulo 3

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

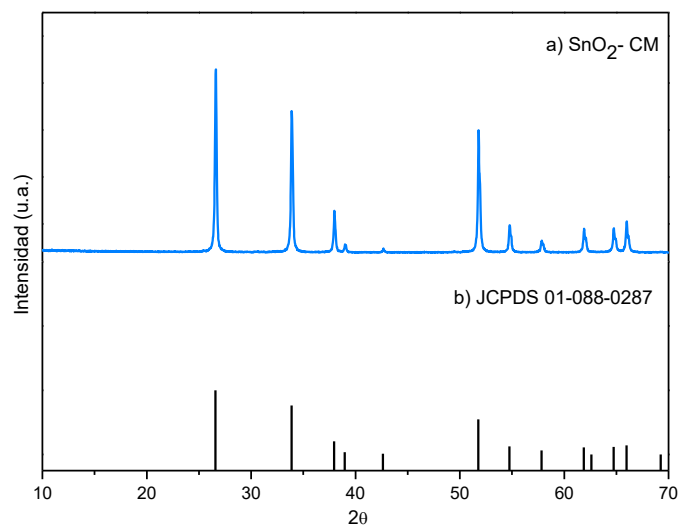
En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del  $\text{SnO}_2$  grado comercial y del  $\text{SnO}_2$  sintetizado por estado sólido e hidrotérmal, de fosfato de plata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), sintetizado por el método de coprecipitación, así como una serie de óxidos mixtos de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtenidas “in-situ” por el método de coprecipitación, en diferentes proporciones 99-1, 95-5, y 90-10 ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), caracterizados posteriormente mediante las técnicas: la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de barrido (MEB), la fisisorción de nitrógeno (BET), la espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-VIS) y pruebas electroquímicas. Así mismo, se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas realizadas a los semiconductores obtenidos para la degradación de diferentes moléculas orgánicas de colorantes: Azul de Metileno (MB), Rodamina B (RhB), Índigo carmín (IC) y Orange G (OG), utilizando como fuentes de irradiación, iluminación LED y Xe, el seguimiento de estas pruebas fue llevado a cabo mediante la técnica Uv- Vis.

### **3.1 Caracterización del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) grado comercial (CM).**

#### **3.1.1 Difracción de Rayos- X (DRX).**

Con la finalidad de corroborar la pureza del  $\text{SnO}_2$  comercial, se realizó la caracterización estructural del material mediante la técnica de difracción de Rayos-X.

La Figura 3.1 (a) corresponde al difractograma obtenido del  $\text{SnO}_2$  grado comercial, donde se puede observar que este material presenta una alta cristalinidad, la cual se puede asociar con las reflexiones estrechas y con una alta intensidad, características de materiales con esta propiedad, las reflexiones representativas del  $\text{SnO}_2$  se presentan en los ángulos  $2\theta = 26^\circ$  y  $34^\circ$  correspondientes a los planos (110) y (101). El  $\text{SnO}_2$  posee una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo, de acuerdo con la tarjeta reportada del óxido de estaño (b) JCPDS 01-088-0287, como se puede apreciar en la imagen, todas las reflexiones coinciden con lo reportado; con lo que se corroboró la pureza del óxido de estaño comercial.

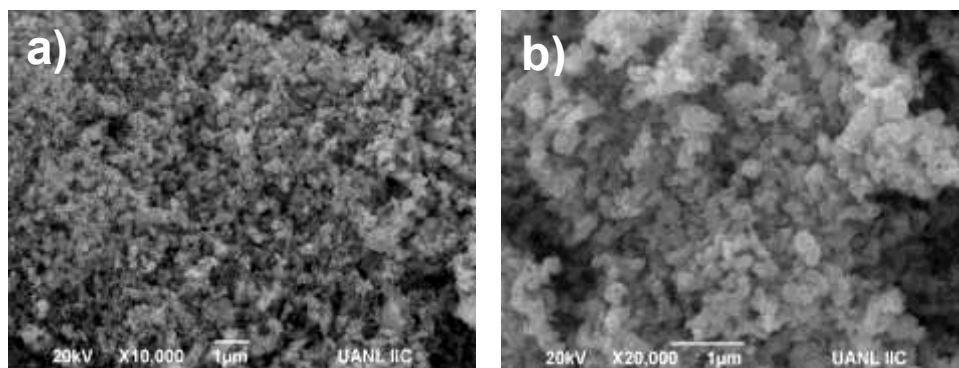


*Figura 3.1 Difractograma de (a) SnO<sub>2</sub> comercial, (b) SnO<sub>2</sub> tarjeta JCPDS 01-088-0287.*

### 3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Para estudiar las propiedades superficiales del  $\text{SnO}_2$  grado comercial, se analizó la morfología del material empleando la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB).

En la Figura 3.2, se presenta la imagen obtenida del óxido de estaño comercial donde es posible observar que presenta una morfología irregular y de tamaños menores que una micra, que van de los 100 a los 400 nm. Además es apreciable la formación de aglomerados en las diferentes magnificaciones (a) y (b).



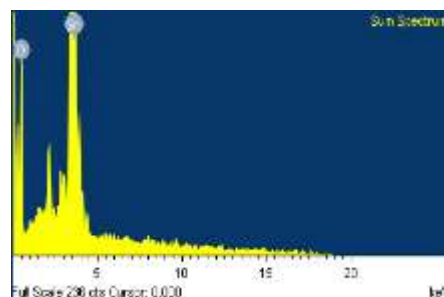
*Figura 3.2 Micrografías del  $\text{SnO}_2$  comercial (CM), a) x10, 000, b) x20, 000*

Por otra parte, se realizó el análisis químico elemental (EDS), del óxido de estaño comercial,  $\text{SnO}_2$ - CM. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1, donde se muestra que el porcentaje atómico coincide con la fórmula del óxido

de estaño. De esta manera se puede corroborar la pureza del material, coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX.

*Tabla 3.1 Resultados obtenidos del análisis EDS del óxido de estaño comercial.*

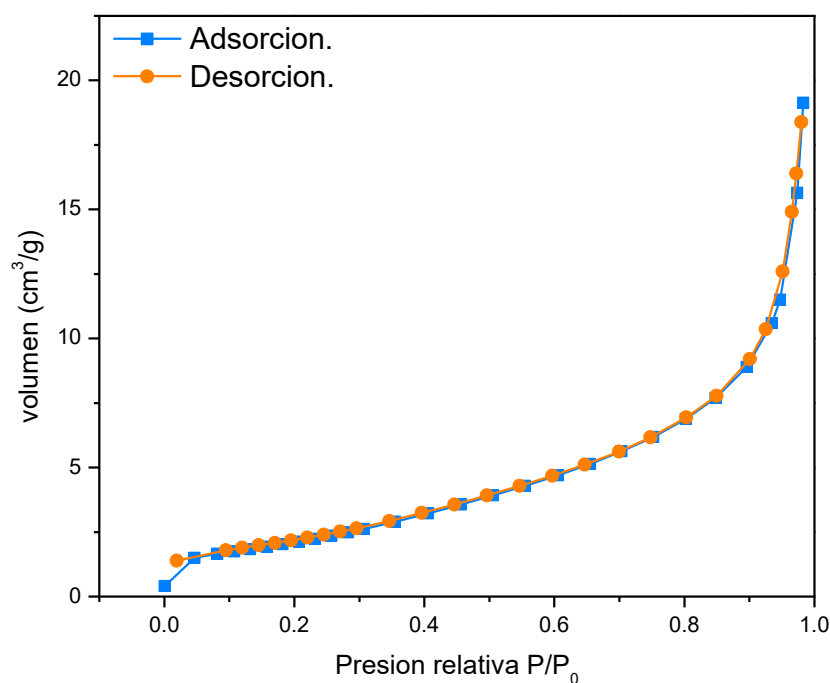
Elemento	% atómico	% peso
Estaño (Sn)	22.23	67.96
Oxígeno (O)	77.77	32.04
<b>Total</b>		100



### 3.1.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

Para reconocer las propiedades de superficie del  $\text{SnO}_2$  – CM, se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno por el método BET. Obteniendo como resultado un valor de área superficial de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estos bajos valores de área superficial están asociados con materiales de alta cristalinidad, lo cual corrobora los resultados obtenidos por la técnica de DRX. Además, de acuerdo con lo reportado por Huang et al, características como la aglomeración tienen influencia en los valores de área superficial: a mayor aglomeración, menores valores de área. En conjunto con los resultados reportados de MEB, es posible asociar también esta característica a los bajos valores de área reportados mediante esta técnica. En la Figura 3.3 se muestra la isoterma obtenida del  $\text{SnO}_2$ -CM, el resultado muestra

una isoterma tipo III, característica de materiales que presentan baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Además, es observable la ausencia de histéresis, lo cual es característico de materiales no porosos.

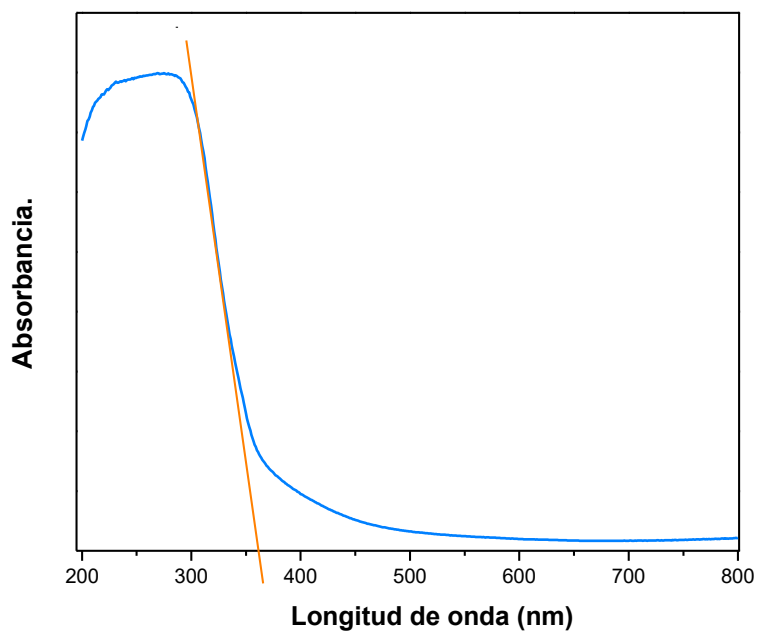


*Figura 3.3 Isoterma de adsorción-desorción del  $\text{SnO}_2$  - CM.*

#### **3.1.4 Espectroscopia de UV- Vis.**

El valor de banda de energía prohibida del óxido de estaño grado comercial se determinó a partir de los espectros de absorción obtenidos por la técnica de UV-Vis, lo cual se muestra en la Figura 3.4, donde se puede observar que el  $\text{SnO}_2$  tiene absorbancia dentro del espectro ultra violeta. En longitudes de onda

menores que los 400 nm, el valor obtenido para este material fue de 3.4 eV. Este resultado coincide, con lo reportado por Ahmed et al.



*Figura 3.4 Espectro de absorción UV-Vis del SnO<sub>2</sub>- CM.*

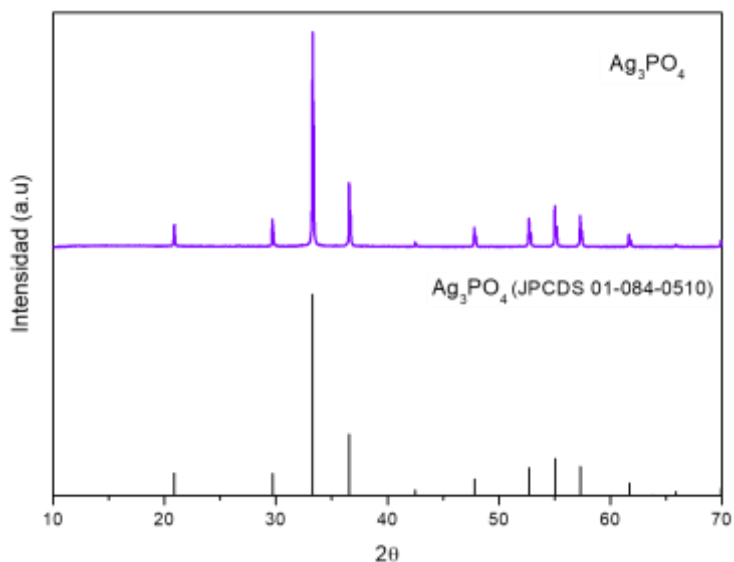
### **3.1.5 Caracterización del Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sintetizado por el método de coprecipitación.**

Con la finalidad de analizar las generalidades fisicoquímicas del fosfato de plata sintetizado por el método de coprecipitación, y utilizar dicha información como referencia en el estudio de los óxidos mixtos SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, éste fue sometido a una caracterización integral, y los resultados obtenidos se muestran a continuación.



### 3.1.5.1 Difracción de rayos – X (DRX).

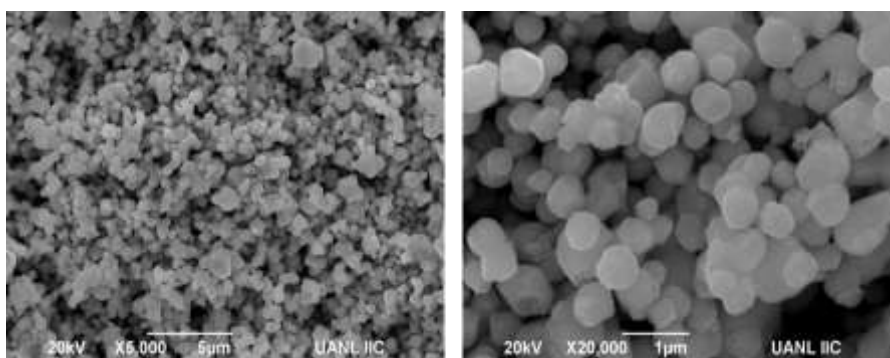
Mediante la técnica de difracción de rayos – X se determinó la pureza del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sintetizado por el método de coprecipitación. El difractograma obtenido muestra los picos principales característicos del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  en los ángulos  $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 36^\circ$ , reportados en la tarjeta JCPDS 01-084-0510; por lo tanto, es posible corroborar la obtención satisfactoria y de alta pureza del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Cabe hacer mención que este material se obtuvo sin tratamiento térmico. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.5.



*Figura 3.5 Difractograma del fosfato de plata sintetizado por coprecipitación.*

### 3.1.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido se analizaron las características superficiales del fosfato de plata sintetizado por el método de coprecipitación. Las micrografías muestran partículas esféricas definidas y regulares; los tamaños de estas partículas se encuentran por encima de los 500 nm. Esta morfología coincide con los resultados reportados por Xianghua Song et. al. Las micrografías obtenidas mediante esta técnica se presentan en la Figura 3.6.

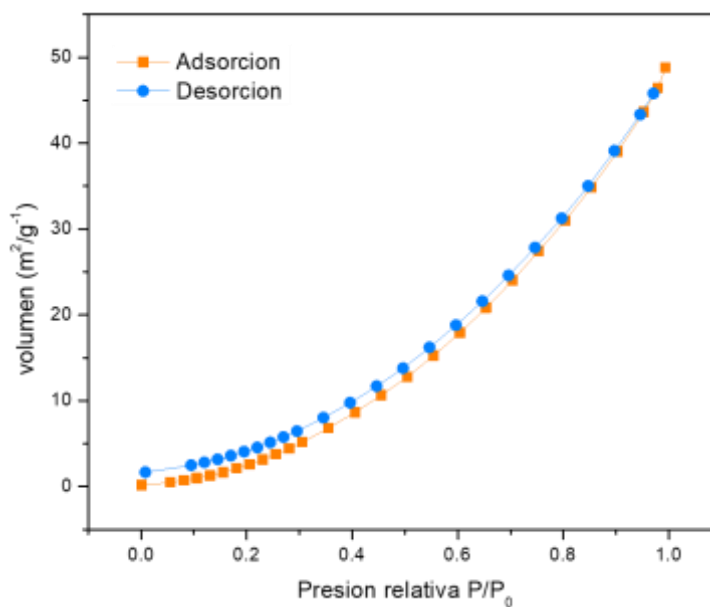


*Figura 3.6 Micrografías del fosfato de plata sintetizado por coprecipitación.*

### 3.1.5.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

El área superficial del fosfato de plata obtenido por el método de coprecipitación fue analizada mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno por el método BET. El valor obtenido de área superficial fue de 2 m<sup>2</sup>/g, que se aproxima a lo reportado

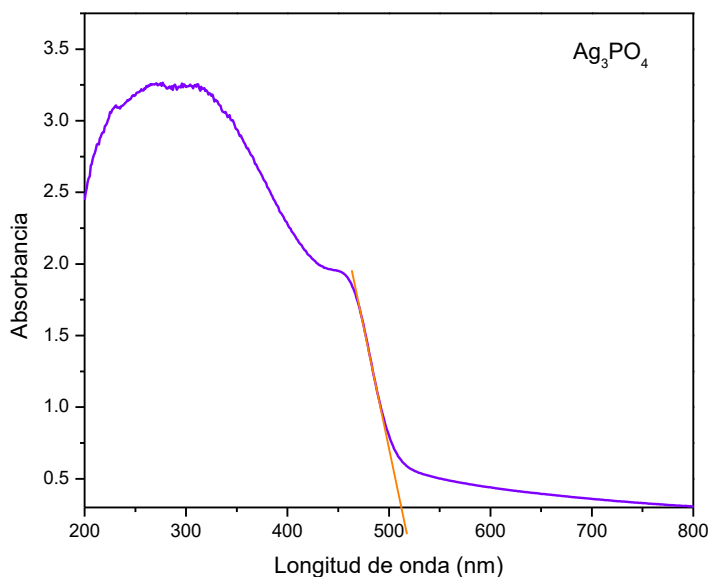
por Sulaeman et. al, que reportaron valores de área superficial de  $3.20 \text{ m}^2/\text{g}$  [48] y Song et. al, que reportaron valores de área de  $1.23 \text{ m}^2/\text{g}$  [49]. Se obtuvo, además, mediante esta técnica la isoterma de adsorción-desorción (Figura 3.7), la isoterma obtenida corresponde a una isoterma tipo III, característica de materiales que presentan baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente, Además, es observable la ausencia de histéresis, lo cual es característico de materiales no porosos.



*Figura 3.7 Isotherma de adsorción – desorción del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , sintetizado por coprecipitación*

#### 3.1.5.4 Espectroscopia UV- visible. (UV-VIS)

Para calcular el valor de banda de energía prohibida se obtuvo el espectro de absorbancia del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , utilizando la técnica de espectroscopia UV- visible. El resultado obtenido se muestra en la Figura 3.8 , donde se observa una transición por encima de los 500 nm. El valor de  $E_g$  calculado es igual a 2.4 eV; este resultado coincide con el valor obtenido en el trabajo de investigación de Xianghua Song et. al.



*Figura 3.8 Espectro de absorbancia del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , sintetizado por coprecipitación*

### **3.2 Caracterización de los óxidos mixtos de óxido de estaño de grado comercial y fosfato de plata $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ obtenidos por el método de coprecipitación.**

La serie de mezclas de óxidos mixtos ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) obtenidos en diferentes proporciones 99-1, 95-5, 90-10, mediante el método de síntesis de coprecipitación, fueron sometidos a una caracterización integral, con la finalidad de evaluar el efecto del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  al encontrarse en mezcla con  $\text{SnO}_2\text{-CM}$ , y además para establecer la composición que mejor resultado presente. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

#### **3.2.1 Difracción de Rayos - X (DRX)**

Las mezclas de óxidos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtenidas mediante el método de coprecipitación y en diferentes relaciones 99-1, 95-5, 90-10, fueron sometidas a la técnica de difracción de rayos X, con la finalidad de corroborar las fases presentes y la obtención exitosa de las mezclas en cada una de las diferentes proporciones en peso. En la Figura 3.9 se presentan los difractogramas obtenidos para cada una de las mezclas y la comparación con el  $\text{SnO}_2\text{-CM}$ , a)  $\text{SnO}_2\text{-CM}$ , b) 99-1 %, c) 95-5 %, d) 90-10 %,  $\text{SnO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ , respectivamente, donde se puede apreciar que al añadir 1 % de fosfato de plata (b) en el difractograma no se alcanza a visualizar un cambio aparente y solo se identifican las reflexiones propias del óxido de estaño; al adicionar 5 % de fosfato de plata (c) es posible observar pequeñas reflexiones aunque éstas se encuentran muy cercanas a las del  $\text{SnO}_2$ , en los ángulos  $2\theta = 33^\circ$  y  $36^\circ$ , correspondientes a los planos (210) y (211) respectivamente, los cuales coinciden con los picos de

mayor intensidad característicos del fosfato de plata. Este presenta una estructura de tipo cúbica de acuerdo con la información reportada en la tarjeta del fosfato de plata (JCPDS 01-084-0510. Por otro lado, en el difractograma (d), correspondiente a la mezcla 90-10, los ángulos  $2\theta = 33^\circ$  y  $36^\circ$  se presentan con mayor intensidad y aparece una nueva reflexión en el ángulo  $2\theta = 30^\circ$  que, corresponden al fosfato de plata. Lo que es un indicio de que se ha llevado a cabo de manera efectiva la síntesis y se tiene la unión física de estos materiales.

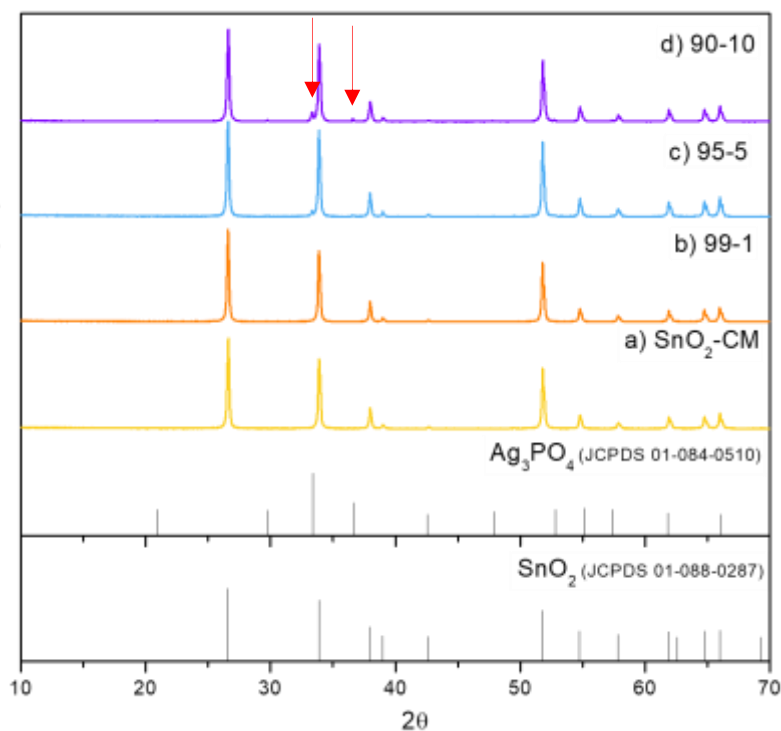
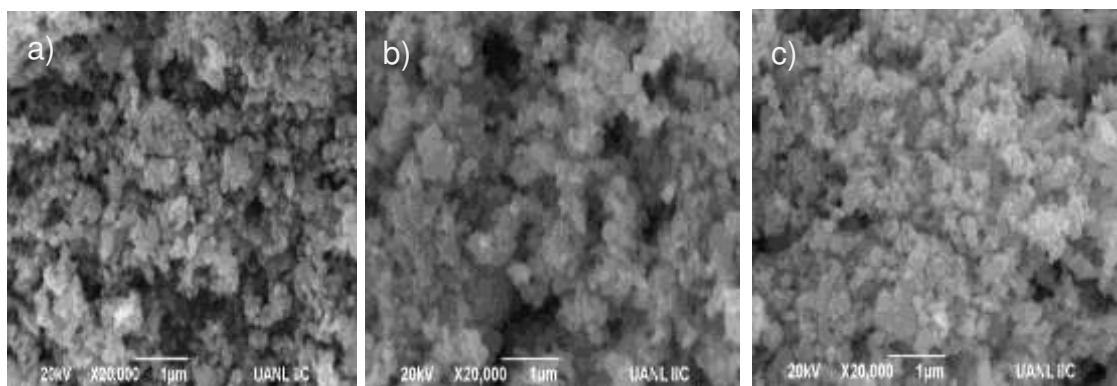


Figura 3.9 Difractogramas de los óxidos mixtos,  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a)  $\text{SnO}_2$ -CM, b) 99-1 %, c) 95-5 %, d) 90-10 %

### 3.2.2 Microscopia electrónica de Barrido (MEB).

Las propiedades morfológicas de los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  fueron evaluadas por microscopia electrónica de barrido. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 3.10, donde es posible observar que al añadir diferentes proporciones de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , a) 1%, b) 5%, c) 10%, en comparación con los resultados obtenidos anteriormente para el óxido de estaño comercial, la morfología no presenta un cambio significativo aparente más que el ligero aumento de los aglomerados y se mantienen las morfologías irregulares no definidas.



*Figura 3.10 Micrografías de los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a) 1%, b) 5%, c) 10%.*

### 3.2.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

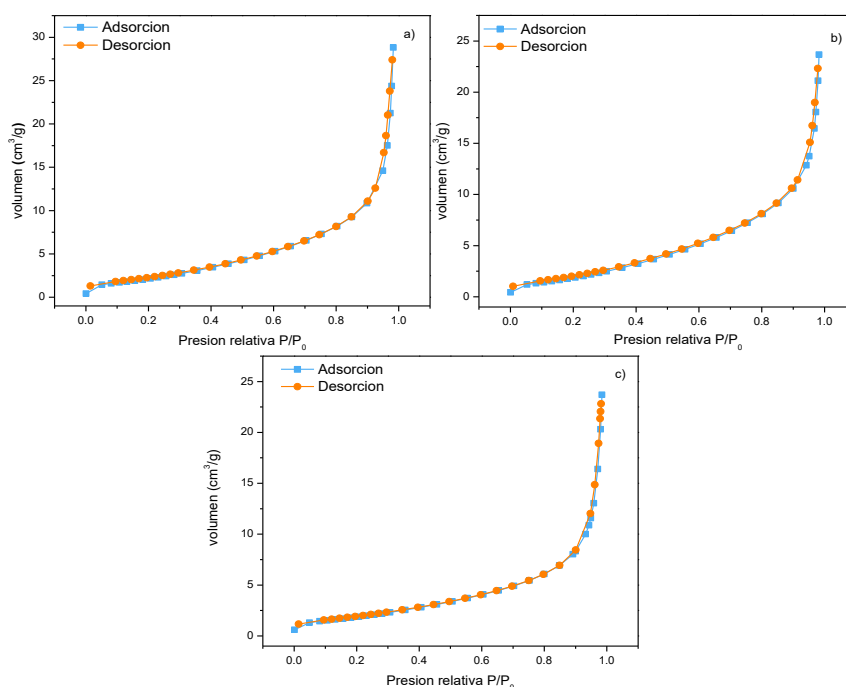
Se utilizó esta técnica para conocer las propiedades superficiales de los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , con proporciones (99-1 %, 95-5%, 90-10%), teniendo como resultado valores de área superficial de 8.7, 8.1 y 7.2  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente. En la Tabla 3.2 muestra los valores de área superficial del óxido de estaño comercial y de los óxidos mixtos, se puede observar que se presenta una tendencia a disminuir de manera poco significativa y proporcional a la adición de fosfato de plata; el cuál presenta una baja área superficial de 2  $\text{m}^2/\text{g}$  y esta no infirió de manera significativa en los valores obtenidos de los óxidos mixtos, sin embargo, cabe mencionar que por la técnica SEM. Se observó el aumento de partículas aglomeradas en la morfología de los materiales en la adición del fosfato de plata, y se destacó que esta característica afecta directamente a la disminución del área superficial; por lo tanto es posible evidenciar que en la mayor proporción de fosfato de plata, se presenta mayor aglomeración y, a su vez, menor valor de área superficial.

*Tabla 3.2 Valores de área superficial del  $\text{SnO}_2$ - comercial y de las mezclas de óxidos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$*

<b>Oxido mixto.</b>	<b>Área Superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
<b>99 – 1%</b>	8.7
<b>95 – 5%</b>	8.1
<b>90 – 10%</b>	7.2



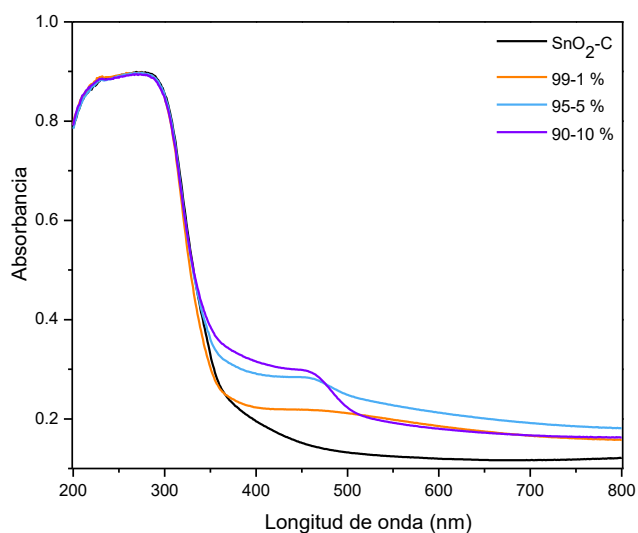
Las isothermas de cada uno de los óxidos mixtos se muestran en la Figura 3.11 a) 99-1, b) 95-5, c) 90-10. De acuerdo a la imagen, se puede mencionar que, las isothermas obtenidas corresponden a isothermas tipo III, características de materiales que presentan baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente; además, es observable la ausencia de histéresis, lo cual es característico de materiales no porosos. Por esta parte es posible deducir que la adición del fosfato de plata en diferentes proporciones no tiene un efecto en la modificación de esta característica, debido a la similitud de los resultados encontrados en la caracterización del  $\text{SnO}_2$ , bajo esta misma condición.



*Figura 3.11 Isothermas de adsorción – desorción de los óxidos mixtos a) 99 – 1, b) 95 – 5, c) 90 – 10.*

### 3.2.4 Espectroscopia de UV-Vis.

El valor de banda de energía prohibida de los óxidos mixtos se determinó a partir de los espectros de absorción obtenidos por la técnica de UV-Vis, el cual se muestra en la Figura 3.12, donde se observa la aparición de una segunda transición a longitudes de onda mayores que los 500 nm que, de acuerdo con lo reportado por Huang et. al, corresponden al fosfato de plata, y esta transición se observa más pronunciada con el incremento del % en peso del fosfato de plata. Un resumen de los valores de  $E_g$  para cada una de las mezclas se presenta en la Tabla 3.3 Con este resultado se puede inferir que la mezcla de óxidos es favorable para ser activados mediante radiación visible, lo cual era parte de la hipótesis planteada.



*Figura 3.12 Espectrofotometría UV-VIS de las mezclas de óxido de estaño comercial y fosfato de plata: 99% SnO<sub>2</sub> comercial Vs SnO<sub>2</sub> - 1 % Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 95% SnO<sub>2</sub> - 5 % Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 90% SnO<sub>2</sub> – 10 % Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.*

Tabla 3.3 Resumen de valores de  $E_g$  de las mezclas de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

<b>Oxido mixto.</b>	<b><math>E_g = \text{eV}</math></b>
<b>99 – 1%</b>	<b>3.1</b>
<b>95 – 5%</b>	<b>3.0</b>
<b>90 – 10%</b>	<b>2.8</b>

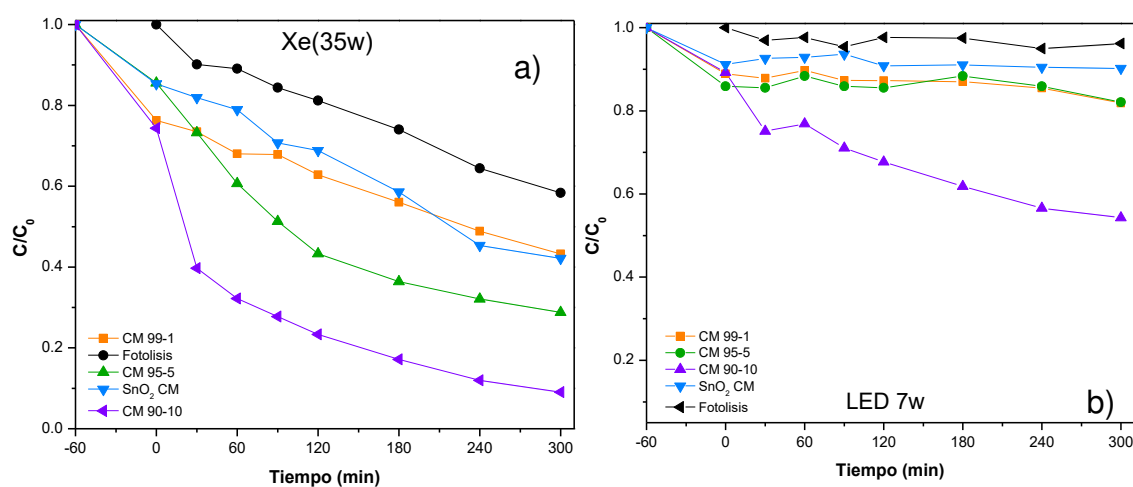
### 3.2.5 Pruebas fotocatalíticas del $\text{SnO}_2$ de grado comercial (CM) y de los óxidos mixtos $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (90-10, 95-5, 99-1).

El óxido de estaño de grado comercial  $\text{SnO}_2$  – CM, así como la serie de óxidos mixtos de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtenidos en diferentes relaciones (90-10, 95-5, 99-1) obtenidos a partir de este y evaluados fotocatalíticamente en la degradación del colorante azul de metileno (10 ppm), con la finalidad de determinar la relación que mayor actividad fotocatalítica presento y, a partir de esto, delimitar los experimentos posteriores. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

La Figura 3.13 muestra la cinética de degradación de los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  en diferentes proporciones (90-10, 95-5, 99-1), utilizando como molécula problema el colorante azul de metileno (10 ppm). Esta evaluación fue llevada a cabo de acuerdo con el procedimiento mencionado en la sección 2.4. En la figura 3.13 a, se presenta el resultado obtenido al irradiar con luz de Xe; se

puede observar que durante el proceso de fotólisis (ausencia de catalizador y presencia de luz) la molécula orgánica alcanza una degradación, por efectos de la luz, de un 40%. En el caso de las pruebas realizadas con cada uno de los fotocatalizadores, se puede observar que, después de la hora sin luz, todos los catalizadores presentan absorción entre un 15 hasta 25%, siendo óxido mixto con relación 90-10 el que presenta mayor porcentaje de absorción. Al hacer incidir la luz en cada una de las pruebas fotocatalíticas se puede evidenciar el efecto que tiene la luz sobre el catalizador. En los primeros 30 minutos con luz, se puede observar que el fotocatalizador con relación 90/10 logra degradar el 50 % siendo un valor mayor que el de los otros óxidos mixtos y esta condición permanece transcurridos los 300 minutos, alcanzando una degradación máxima de 90 %. En el caso de las pruebas realizadas bajo irradiación LED Figura 3.13 (b), se observa que durante la fotólisis se alcanza una máxima degradación del 3 %. Durante la reacción fotocatalítica, en el tiempo sin luz se aprecia una absorción de la molécula orgánica entre 5 y 10%. Al hacer incidir la luz LED se puede observar que existe actividad desde los primeros 30 minutos de reacción; sin embargo, es la muestra 90/10 la que presenta mayor actividad fotocatalítica, alcanzando un 67% de degradación. Estos resultados muestran que al incrementar el porcentaje de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , se ve favorecida la actividad fotocatalítica en la degradación de esta molécula problema. Esto es debido a que al aumentar el % de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , el ancho de banda prohibida disminuye, el cual es uno de los factores que influyen en la actividad fotocatalítica de los materiales, siendo el  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – CM (90/10) el de menor banda prohibida (2.8 eV) como se mostró

en la sección 3.2.4, por lo tanto, podría estar favoreciendo el incremento de la actividad fotocatalítica en comparación con el  $\text{SnO}_2$  - CM, y los óxidos mixtos en,proporción 99 – 1 y 95 – 5. Con base en los resultados obtenidos, se seleccionó la mezcla 90/10 para evaluar sus propiedades variando el óxido de estaño sintetizado por estado sólido e hidrotermal



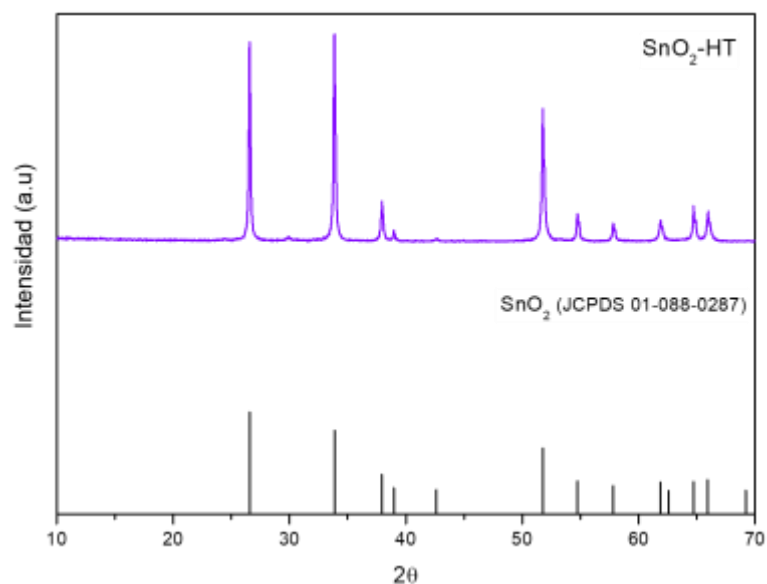
*Figura 3.13 Cinética de degradación del colorante azul de metileno, empleando los óxidos mixtos de grado comercial  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (90-10, 95-5, 99-1) y lámparas LED y Xe.*

### **3.3 Caracterización del óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal SnO<sub>2</sub> – HT.**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización realizada al SnO<sub>2</sub> sintetizado por el método de hidrotermal, siguiendo los pasos descritos en la sección 2.1.1.

#### **3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

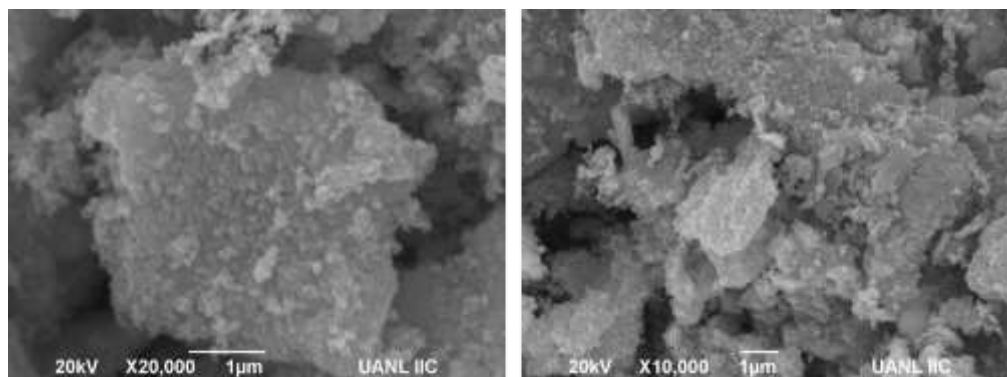
Para corroborar la pureza del material sintetizado por hidrotermal, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.14, donde es posible observar los picos característicos del SnO<sub>2</sub> en los ángulos  $2\theta=26^\circ$  y  $34^\circ$ , correspondientes a los planos (110) y (101). El SnO<sub>2</sub> presenta una estructura cristalina tipo tetragonal, de acuerdo con la tarjeta reportada del óxido de estaño (b) JCPDS 01-088-0287; por lo tanto, se puede corroborar la pureza de las fases presentes en el óxido de estaño sintetizado por hidrotermal.



*Figura 3.14 Difractograma del óxido de estaño SnO<sub>2</sub> sintetizado por el método de hidrotermal.*

### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Para analizar las propiedades morfológicas del óxido de estaño sintetizado por hidrotermal se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido. En la Figura 3.15 se muestran las imágenes obtenidas del óxido de estaño obtenido mediante el método de hidrotermal, y se pueden observar partículas muy pequeñas de morfologías irregulares y tamaños menores que una micra, las cuales forman grandes aglomeraciones con tamaños aproximados a las 5 micras.



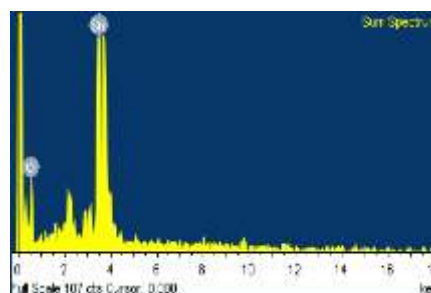
*Figura 3.15 Micrografías del óxido de estaño  $\text{SnO}_2$  sintetizado por el método de hidrotermal.*

Por otra parte, se realizó el análisis EDS para corroborar la composición elemental del  $\text{SnO}_2$  sintetizado por el método de hidrotermal. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4, donde se muestra que el porcentaje atómico coincide con la fórmula del óxido de estaño. De esta manera se puede corroborar la pureza de material, coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX.



Tabla 3.4 Resultados obtenidos del análisis EDS del SnO<sub>2</sub> sintetizado por hidrotermal.

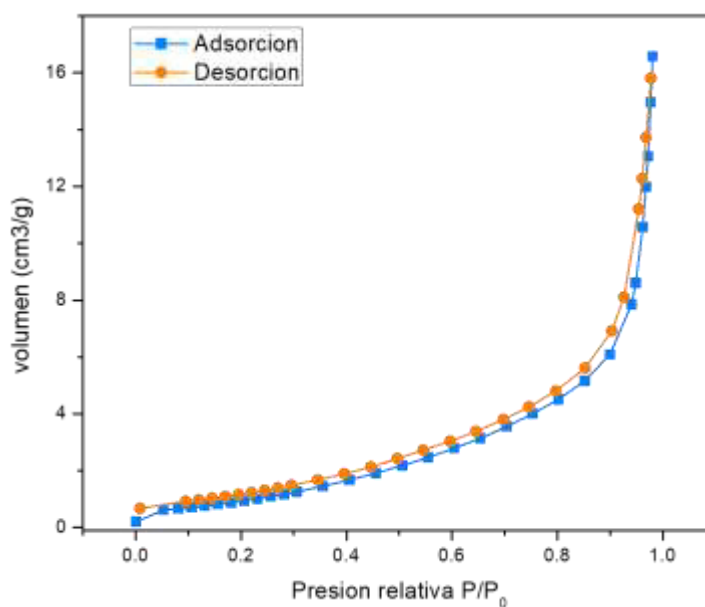
<i>Elemento</i>	<i>% atómico.</i>	<i>% peso</i>
<b>Estaño (Sn)</b>	24.6	70.8
<b>Oxígeno (O)</b>	75.3	29.1
<b>Total</b>		100



### 3.3.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

Para estudiar las propiedades de superficie del óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal, SnO<sub>2</sub> – HT, se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno por el método BET, obteniendo como resultado un valor de área superficial de 8 m<sup>2</sup>/g, coincidiendo con el valor obtenido con el SnO<sub>2</sub> comercial, por lo que se puede desucir que, en este caso, el método de síntesis no influye de manera significativa en esta propiedad; por otro lado, la alta cristalinidad que presenta el material es una propiedad que se puede asociar con bajos valores de área superficial, confirmando de esta manera lo observado en la técnica de DRX. Según lo reportado por Huang et al, características como la aglomeración tienen influencia en los valores de área superficial; por lo tanto, se dice que mayor aglomeración resultará en menores valores de área. A través de la técnica MEB se reportaron importantes aglomeraciones en el SnO<sub>2</sub> – HT; es posible asociar esta característica con los bajos valores de área reportados mediante esta

técnica. La isoterma que arroja el análisis se presenta en la Figura 3.16 que muestra una isoterma tipo III, característica de materiales que presentan baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente; además, es observable la ausencia de histéresis lo cual es característico de materiales no porosos.

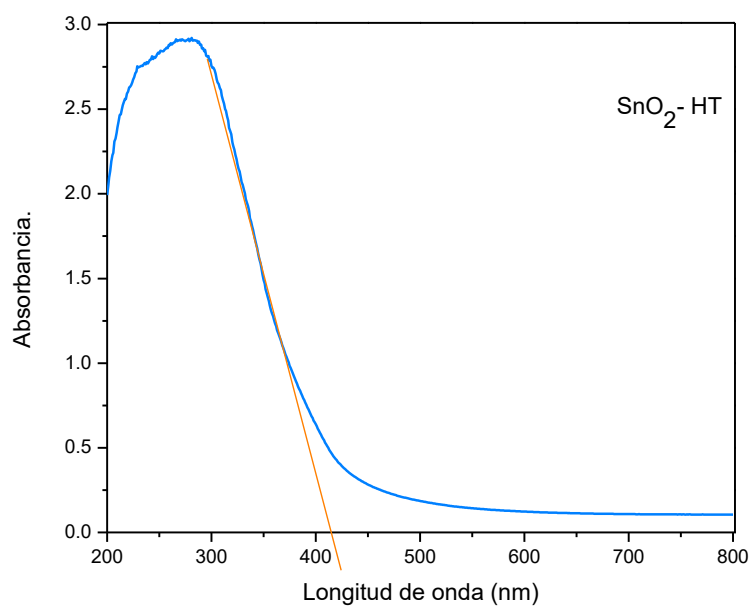


*Figura 3.16 Isotherma de adsorción - desorción del SnO<sub>2</sub> - HT*

### 3.3.4 Espectroscopia de Uv-Vis.

Se obtuvo el espectro de absorbancia del SnO<sub>2</sub> sintetizado por el método de hidrotermal, con la finalidad de analizar sus propiedades ópticas y determinar el valor de banda de energía prohibida. La Figura 3.17 muestra el espectro obtenido, y se puede observar que la absorbancia del SnO<sub>2</sub> sintetizado por el

método de hidrotérmal está ligeramente por encima de los 400 nm. El valor de  $E_g$  es igual a 3.0 eV.



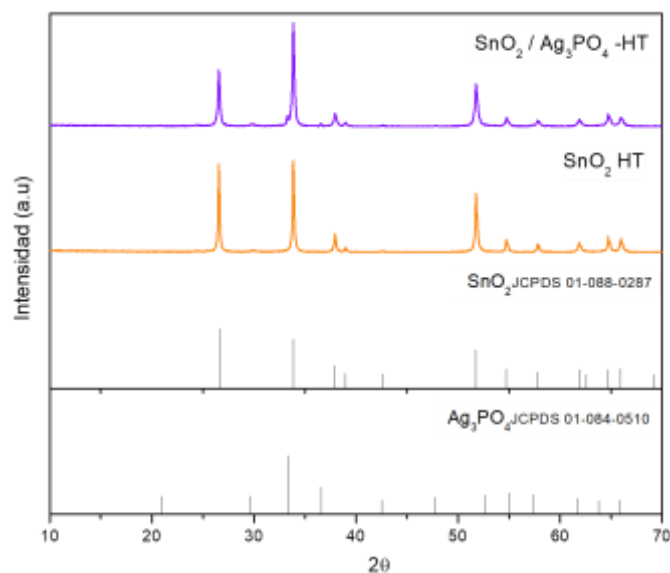
*Figura 3.17 Espectro de absorción del  $\text{SnO}_2$  – HT*

### **3.4 Caracterización del óxido mixto de óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal (HT) y fosfato de plata $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , obtenido por el método de coprecipitación.**

El óxido mixto de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sintetizado a partir del  $\text{SnO}_2$ , obtenido mediante el método de hidrotermal se caracterizó por diferentes técnicas (DRX, MEB, UV-VIS, BET) para estudiar sus características fisicoquímicas. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

#### **3.4.1 Difracción de rayos – X (DRX).**

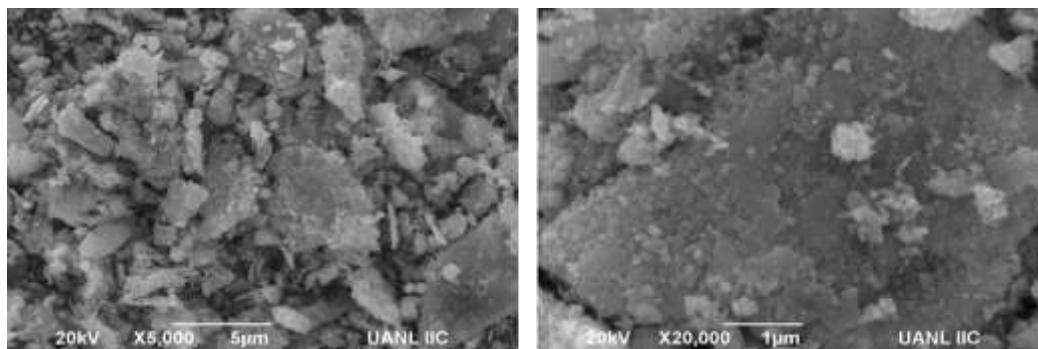
Empleando la técnica de difracción de rayos – X, se analizaron las fases presentes en el óxido mixto ( $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) en proporción 90 - 10, obtenido a partir de óxido de estaño sintetizado por hidrotermal. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.18, donde se puede observar que las reflexiones características del óxido de estaño se vieron disminuidas al encontrarse en mezcla con el  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . También se puede apreciar que en los ángulos  $2\theta = 29^\circ$ ,  $33^\circ$  y  $36^\circ$  aparecen pequeñas reflexiones que se pueden asociar al fosfato de plata, esto de acuerdo con la tarjeta reportada para el fosfato de plata (JCPDS 01-084-0510). Por lo tanto, se puede evidenciar que la mezcla se obtuvo satisfactoriamente.



*Figura 3.18 Difractograma del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (90/10) obtenido a partir del óxido de estaño sintetizado vía hidrotermal.*

### 3.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido se analizaron las características superficiales del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (90/10) obtenido a partir del óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal. Las imágenes obtenidas (Figura 3.19) muestran que la morfología del óxido mixto se presenta de manera irregular y no definida. Se pueden observar aglomeraciones que forman partículas de tamaños aproximados a las 5 micras; es posible evidenciar que la adición del fosfato de plata no tiene efecto en la modificación de la morfología al encontrarse en mezcla con el óxido de estaño.



*Figura 3.19 Micrografía del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , hidrotermal.*

### **3.4.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).**

La caracterización referente al área superficial del óxido mixto sintetizado a partir de  $\text{SnO}_2$  – HT se realizó mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno BET. El resultado obtenido arroja un valor de área superficial de  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor ligeramente mayor a lo reportado en el óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – CM. La isoterma obtenida se muestra en la Figura 3.20. Que corresponde a una isoterma tipo III, la cual es indicio de una débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato, además es apreciable una ligera histéresis. La histéresis se presenta cuando hay una adsorción física en multicapas en la isoterma. La forma del ciclo de histéresis está relacionada con la estructura específica de los poros; en este caso el tipo de histéresis identificada corresponde al H3, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. El tipo H3 se presenta en materiales con partículas que presentan poros en forma de láminas.

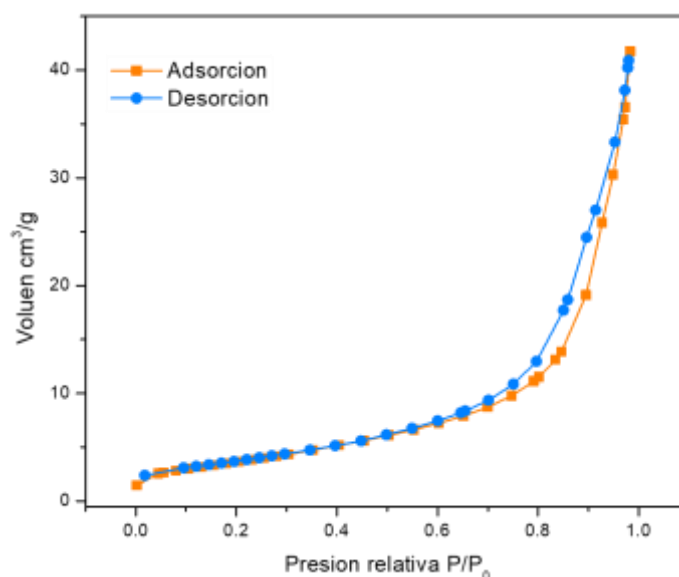
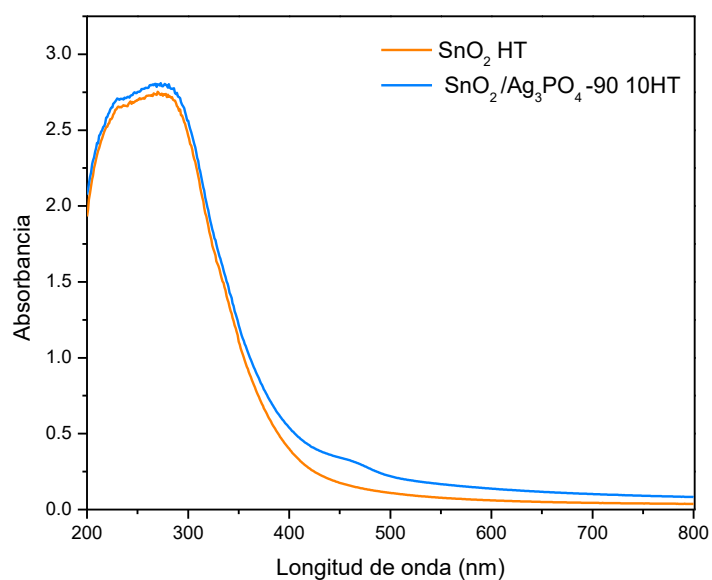


Figura 3.20 Isotherma de adsorción-desorción, del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{HT}$ ,

#### 3.4.4 Espectroscopia UV- visible. (UV-VIS).

El espectro de absorbancia del  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtenido a partir del  $\text{SnO}_2 - \text{HT}$  se obtuvo a través de la técnica de espectroscopia UV- visible. El resultado se muestra en la Figura 3.21, donde se compara el espectro obtenido del óxido de estaño puro sintetizado por el método hidrotermal y el óxido mixto con relación 90-10 del  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . En la imagen se puede observar que el óxido de estaño sintetizado por hidrotermal presenta una transición por debajo de los 400 nm, lo que indica que el material presentará actividad fotocatalítica bajo la región del UV. El valor de ancho de banda calculado en este caso es igual a 3.4 eV. Por otra parte, en el espectro obtenido del óxido mixto se logra apreciar por debajo de los 400 nm. La primera transición correspondiente al óxido de estaño, y una

segunda transición por encima de los 500 nm, que es asociada al fosfato de plata, en este espectro se observa un ligero desplazamiento hacia longitudes mayores, dando como resultado un valor aproximado, de 2.4 eV, indicativo de que el óxido mixto presentara actividad fotocatalítica en niveles del espectro visible.



*Figura 3.21 Espectro de absorción del óxido mixto  
SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, hidrotermal.*



### **3.5 Caracterización del óxido de estaño sintetizado por el método de estado sólido $\text{SnO}_2$ – ES.**

El óxido de estaño  $\text{SnO}_2$  obtenido por estado sólido se caracterizó por diferentes técnicas (DRX, MEB, UV-VIS, BET), para estudiar sus características fisicoquímicas. A continuación se presentan los resultados obtenidos

#### **3.5.1 Difracción de rayos – X (DRX).**

En la Figura 3.22 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por DRX, realizada para corroborar la pureza del material sintetizado por estado sólido, además de los óxidos de estaño sintetizado vía hidrotermal y en comercial, al comparar los espectros obtenidos con la tarjeta JCPDS 01-088-0287, es posible observar que todas las reflexiones coinciden, sin embargo, la intensidad de las reflexiones es variable, dependiendo del método de síntesis aplicado. Por ejemplo, en el caso del óxido de estaño obtenido por el método de estado sólido se observa que la base de sus reflexiones es más ancha, por lo que es posible inferir que este material podría presentar partículas más pequeñas que impacten en el área superficial, siendo este uno de los factores que influyen en la actividad fotocatalítica de los materiales, de acuerdo a la literatura, aunque la intensidad de las mismas es significativamente semejante al óxido de estaño de grado comercial, y ligeramente mayor a la muestra sintetizada por hidrotermal, el cual muestra reflexiones angostas y definidas.

Así mismo, se puede evidenciar la formación de los picos característicos del  $\text{SnO}_2$  en los ángulos  $2\theta=26^\circ$  y  $34^\circ$ , correspondientes a los planos (110) y (101). Las diferencias encontradas entre los diferentes óxidos obtenidos pueden corresponder a la variación en el tratamiento del método de síntesis. El  $\text{SnO}_2$  – ES presenta una estructura cristalina tipo tetragonal, de acuerdo con la tarjeta reportada del óxido de estaño (b) JCPDS 01-088-0287; por lo tanto, es posible corroborar la pureza de las fases presentes en el óxido de estaño sintetizado por estado sólido.

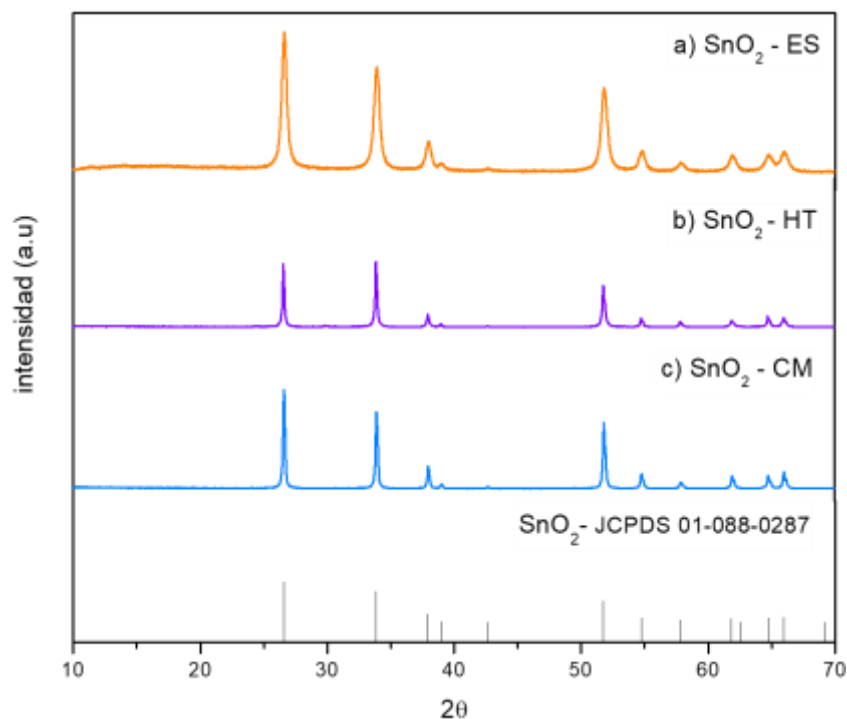
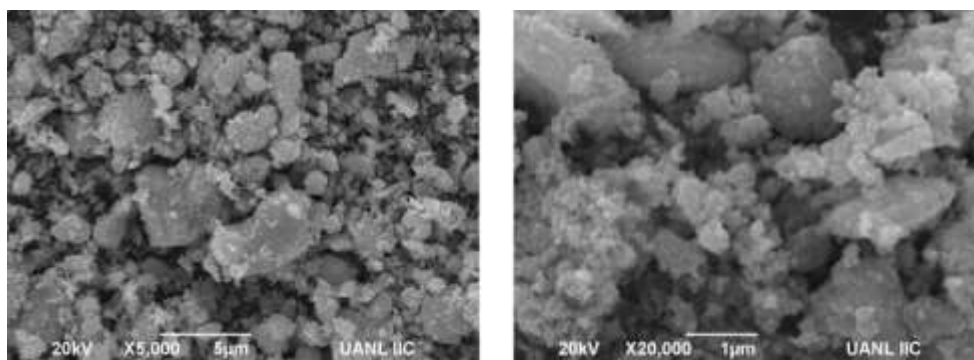


Figura 3.22 Difractograma del  $\text{SnO}_2$  sintetizado por a) Estado sólido vs. b) hidrotermal, c) comercial.

### 3.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Las propiedades de la superficie del  $\text{SnO}_2$  sintetizado por estado sólido se analizaron empleando la técnica de microscopia electrónica de barrido. La Figura 3.23 permite observar que, de manera general, las partículas corresponden a una morfología indefinida los tamaños van desde los 100 hasta los 500 nm; sin embargo presentan aglomeración formando partículas mayores que las 5 micras. Esta morfología puede estar asociada con el método de síntesis empleado, como consecuencia de la temperatura a la que son sometidos los precursores dentro del procedimiento.



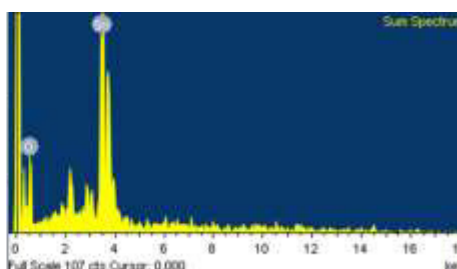
*Figura 3.23 Micrografías del  $\text{SnO}_2$  – ES, 5,000 X, 20,000 X.*

Por otra parte, se realizó el análisis EDS, para corroborar la composición elemental del  $\text{SnO}_2$  sintetizado por el método de estado sólido. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5, donde se muestra que el porcentaje atómico coincide con la fórmula del óxido de estaño. De esta manera se puede

corroborar la pureza del material, coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX.

*Tabla 3.5 Análisis elemental (EDS) del SnO<sub>2</sub> – ES*

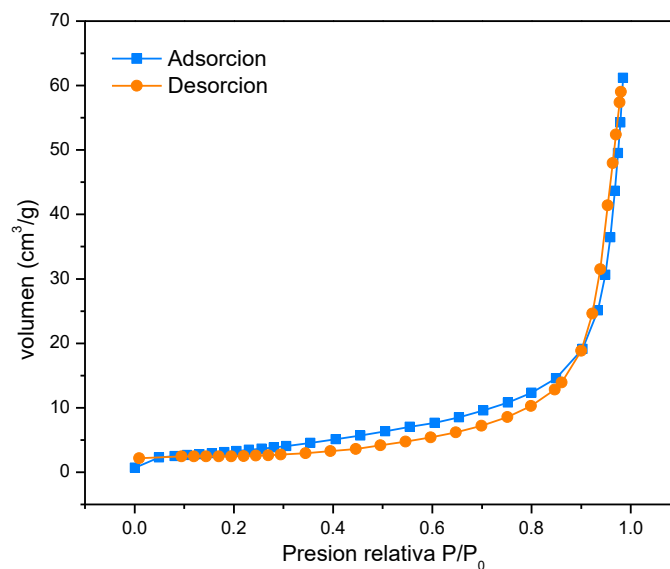
Elemento	% peso	% atómico
Oxígeno (O)	35.19	80.11
Estaño (Sn)	64.81	19.89



### 3.5.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

Para reconocer las propiedades de superficie del SnO<sub>2</sub> – ES se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno por el método BET obteniendo como resultado un valor de área superficial de 12 m<sup>2</sup>/g. Es importante resaltar que el SnO<sub>2</sub> – ES, de acuerdo con los resultados reportados en DRX, presentó reflexiones más anchas en la base en comparación con los óxidos comercial e hidrotermal. Posiblemente esta característica tenga influencia en que el área superficial sea ligeramente mayor. Por otra parte, con el análisis se obtuvo la isoterma del SnO<sub>2</sub> – ES. La isoterma de este material se muestra en la Figura 3.24, y de acuerdo a la imagen se trata de una isoterma tipo III, característica de materiales que presentan baja

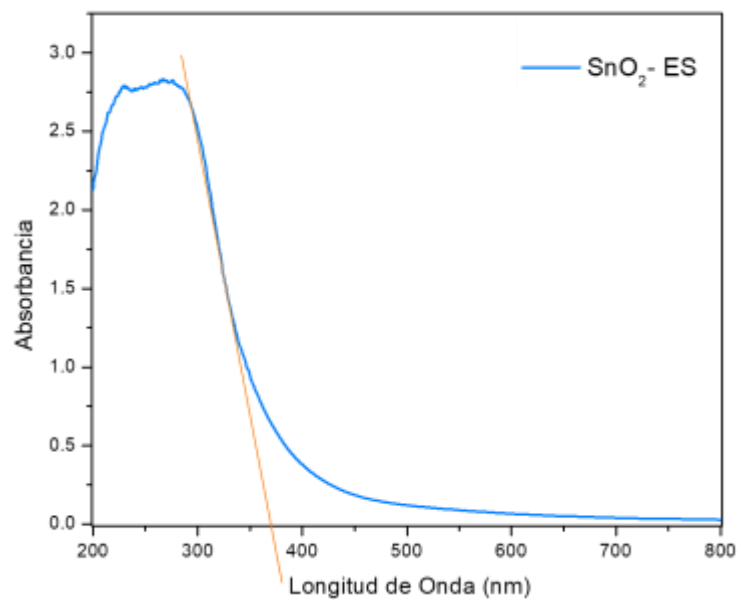
interacción entre el adsorbato y el adsorbente, además es observable la ausencia de histéresis, lo cual es característico de materiales no porosos.



*Figura 3.24 Isoterma de adsorción-desorción del  $\text{SnO}_2$  – ES*

### 3.5.4 Espectroscopia UV- visible. (UV-VIS)

Para la determinación del valor de  $E_g$  se obtuvo el espectro de absorbancia del  $\text{SnO}_2$  – Es. La Figura 3.25 muestra el espectro obtenido. Se puede observar que el  $\text{SnO}_2$  – ES presenta absorbancia por debajo de los 400 nm. El valor obtenido de  $E_g = 3.3$  eV, indica que el  $\text{SnO}_2$  – ES, sería mayormente activo bajo irradiación UV.



*Figura 3.25 Espectro de absorbancia del SnO<sub>2</sub> – ES.*

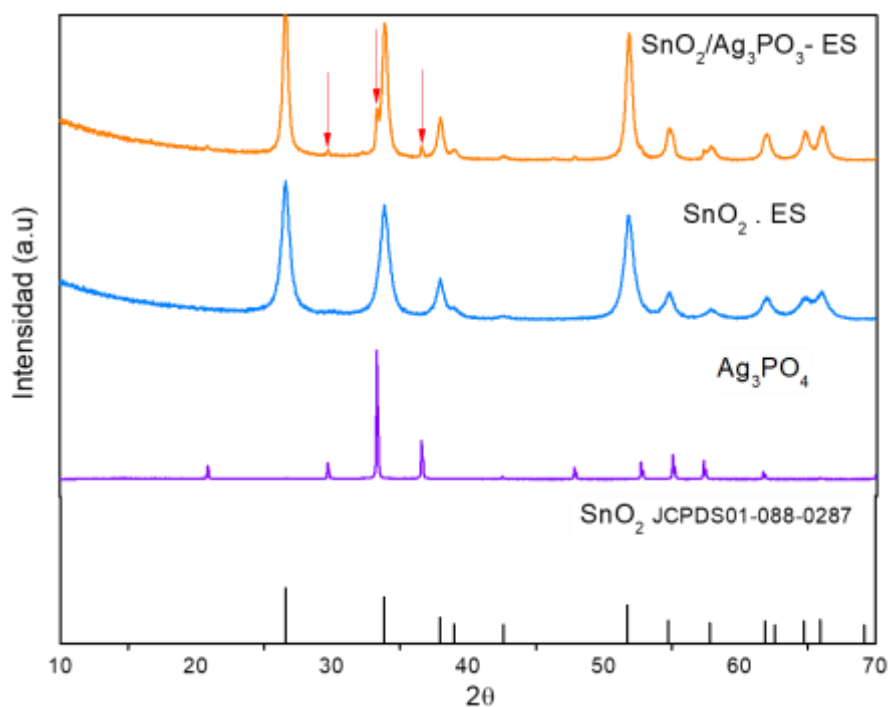
### **3.6 Caracterización del óxido mixto de óxido de estaño sintetizado por el método de estado sólido (ES) y fosfato de plata $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , obtenidos por el método de coprecipitación.**

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización integral del óxido mixto de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , en proporción 90–10, sintetizado por el método de coprecipitación, a partir del óxido de estaño, sintetizado por estado sólido.

#### **3.6.1 Difracción de rayos – X (DRX).**

El óxido mixto de  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , con relación 90:10 obtenido a partir del óxido de estaño sintetizado por el método de estado sólido se caracterizó mediante difracción de rayos - X para corroborar la obtención de la mezcla física, la Figura 3.26 muestra el difractograma obtenido, en donde se compara con los materiales de partida; las reflexiones correspondientes al óxido de estaño sintetizado por estado sólido son más anchas y de menor intensidad, comparadas con las del óxido mixto. Es posible apreciar que a ángulos con valores de  $2\theta = 26^\circ$  y  $34^\circ$  aproximadamente, se presentan las reflexiones características del  $\text{SnO}_2$ , de acuerdo con lo reportado en la tarjeta (JCPDS 01-088-0287). Al igual que el resultado reportado para  $\text{SnO}_2$  – ES, los picos son anchos de la base, característica de materiales con menor cristalinidad, en los ángulos  $2\theta = 29^\circ$ ,  $33^\circ$ , y  $36^\circ$ , se presentan pequeñas reflexiones características del fosfato de plata según lo reportado en la tarjeta (JPDS01-084-0510) tomada como referencia en

la caracterización del fosfato de plata, por lo tanto, es posible corroborar que la mezcla física del óxido de estaño y el fosfato de plata, en proporción 90-10, se ha sintetizado satisfactoriamente.



*Figura 3.26 Difractograma del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  estado sólido.*

### 3.6.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Las características superficiales del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , con relación 90:10 y sintetizado a partir de  $\text{SnO}_2$  – ES, se evaluaron utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). El resultado obtenido (Figura 3.27) muestra que la morfología del óxido mixto corresponde a partículas aglomeradas de tamaños mayores que una micra. Además, se puede observar que éstas no



poseen un patrón regular y definido. También se obtuvo el análisis EDS, para corroborar la composición elemental del óxido mixto. En los resultados presentados en la Tabla 3.6 se muestra que los elementos involucrados en la mezcla de óxidos se encuentran presentes de manera estequiométrica, de acuerdo con la fórmula del  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , de esta manera se puede corroborar la pureza del material, coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX.

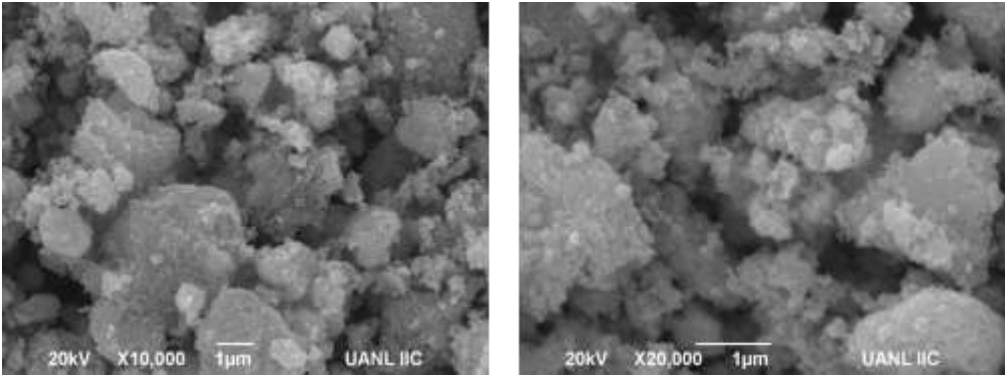
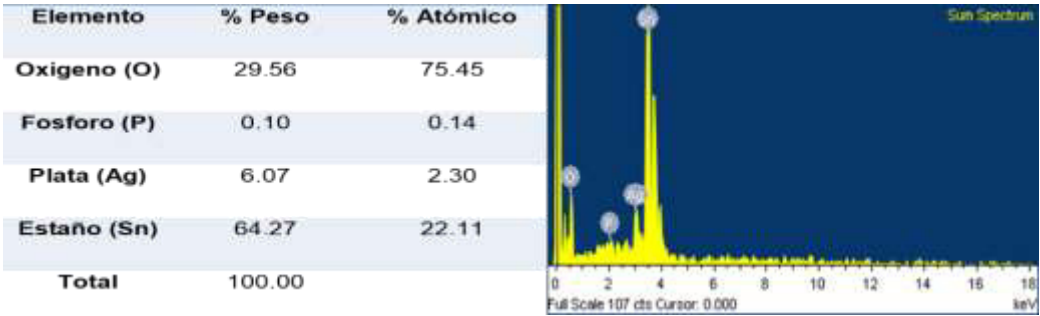


Figura 3.27 Micrografías del óxido mixto de estado sólido  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

Tabla 3.6 Análisis EDS del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  estado sólido



### 3.6.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

El área superficial del óxido mixto se determinó utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno, mediante el método BET. El valor obtenido es igual a  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ; este valor, puede estar asociado con el grado de menor cristalinidad que el  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – ES presenta. Por otra parte, con el análisis se obtuvo la isoterma del  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , y el resultado (Figura 3.28) muestra una isoterma tipo III, característica de materiales que presentan baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Además, es evidente la ausencia de histéresis, lo cual es característico de materiales no porosos.

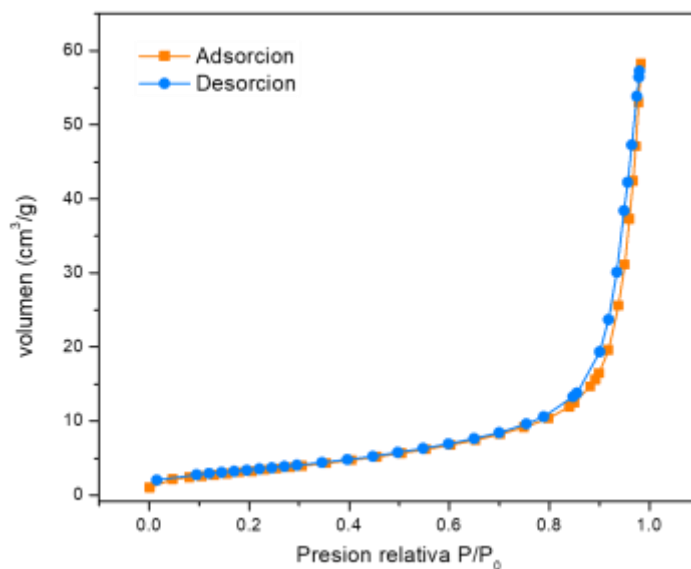


Figura 3.28 Isotherma de adsorción – desorción del óxido mixto de estado sólido.

### 3.6.4 Espectroscopia UV- visible (UV-VIS).

El espectro de absorbancia del  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  con relación 90/10 obtenido a partir del  $\text{SnO}_2$  – ES. El resultado se muestra en la Figura 3.29. En la imagen es posible observar la primera transición por debajo de los 400 nm la cual se asocia al óxido de estaño, y una segunda transición por encima de los 500 nm, que se asocia con el fosfato de plata. El resultado evidencia el efecto que tiene la adición del 10 % en peso del fosfato de plata, pues es posible observar un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, en comparación con el  $\text{SnO}_2$  puro. El espectro obtenido se utilizó para calcular el valor de banda de energía prohibida. El resultado da un valor de 2.7 eV, indicativo de que el óxido mixto presentara actividad fotocatalítica en intervalos del espectro visible.

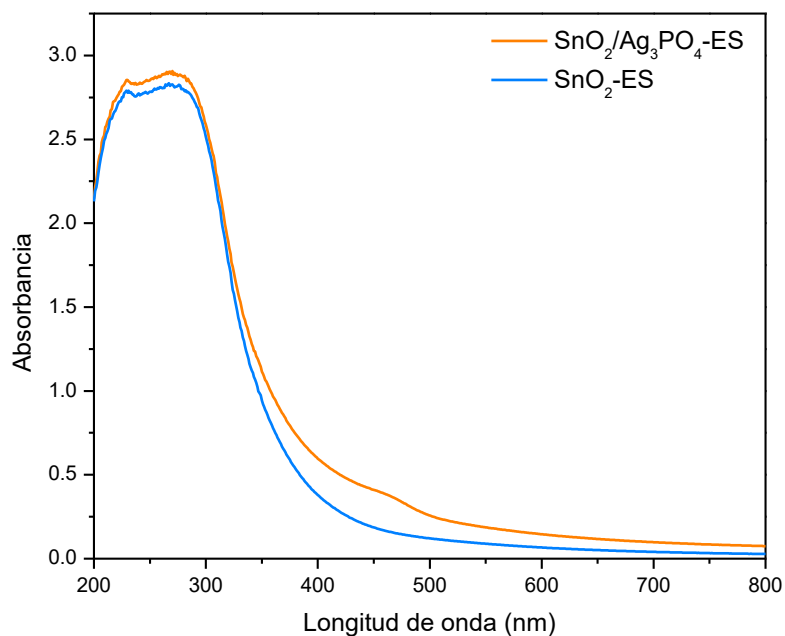


Figura 3.29 Espectro de absorbancia del  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , estado sólido.

### **3.7 Pruebas fotocatalíticas.**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las pruebas fotocatalíticas realizadas para la degradación de los colorantes orgánicos Azul de Metileno (MB), Rodamina B (RhB), Índigo carmín (IC) y Orange G (OG), utilizando los semiconductores sintetizados.

#### **3.7.2 Pruebas fotocatalíticas bajo irradiación LED de los óxidos de estaño (CM, HT, ES) y los óxidos mixtos $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .**

Con la finalidad de evaluar las propiedades fotocatalíticas de los óxidos de estaño (comercial y sintetizado por hidrotérmal y estado sólido), éstos fueron probados en la degradación de tres colorantes, el Azul de metileno (10 ppm), Rodamina B (5ppm) y el Índigo carmín (20ppm), utilizando como fuente de irradiación una lámpara LED (7W).

##### **3.7.2.1 Fotodegradación del colorante Azul de Metileno (10ppm)**

Los resultados obtenidos, de la degradación del colorante Azul de Metileno, en presencia los óxidos mixtos comercial (CM), hidrotérmal (HT) y estado sólido (ES), en la proporción 90 – 10 e irradiados con lámpara LED, se muestran en la Figura 3.30, donde se puede observar que el óxido de estaño sintetizado por el método de estado sólido, es el material que presenta mayor degradación de la molécula orgánica Azul de Metileno, alcanzando un porcentaje de degradación de 28 %, en un tiempo de 300 minutos, De igual manera, el óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , obtenido a partir del  $\text{SnO}_2$  – ES, muestra también resultados favorecedores, alcanzando el valor máximo de degradación de 73 % en 300

minutos, en comparación con los óxidos mixtos comercial e hidrotermal que presentaron valores de degradación iguales a 67 y 57 %, respectivamente, demostrando así que, bajo las condiciones descritas, los materiales sintetizados mediante el método de estado sólido presentan mayores eficiencias en la degradación del colorante Azul de Metileno. Para evidenciar este resultado con mayor claridad, se muestra el gráfico en forma de barras en la Figura 3.31, haciendo una comparación del desempeño de los óxidos de estaño (CM, HT, ES) y los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtenidos a partir de los mismos, en la degradación del colorante Azul de Metileno, bajo irradiación LED (7w). Donde se puede inferir que el efecto del óxido mixto por estado sólido, es el que mayor influencia ha tenido en la actividad fotocatalítica.

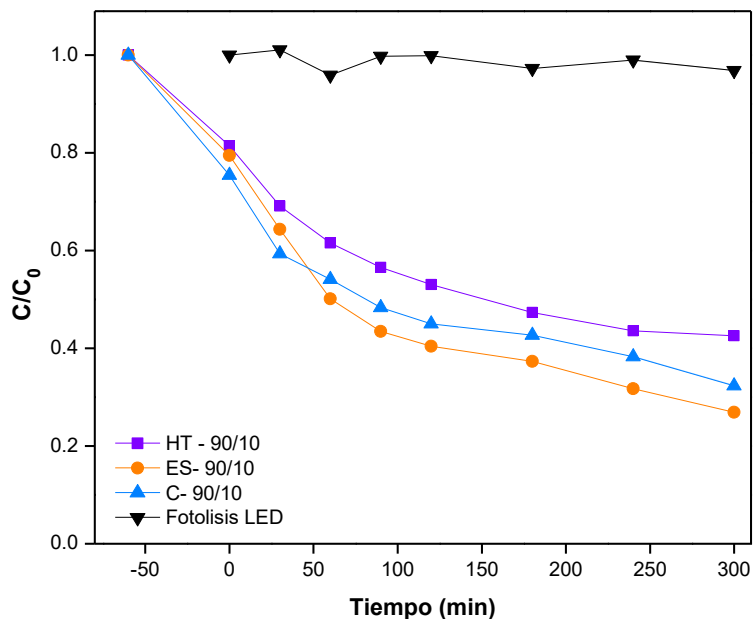
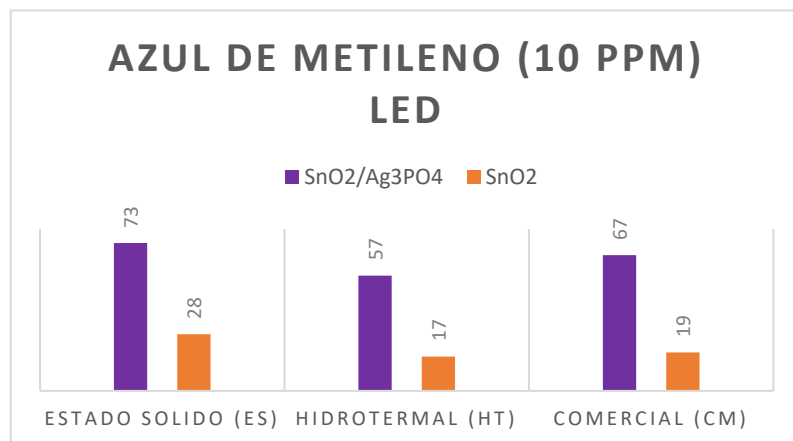


Figura 3.30 Cinética de degradación del AM, empleando los óxidos mixtos ES, HT, CM (90-10), e irradiación LED.

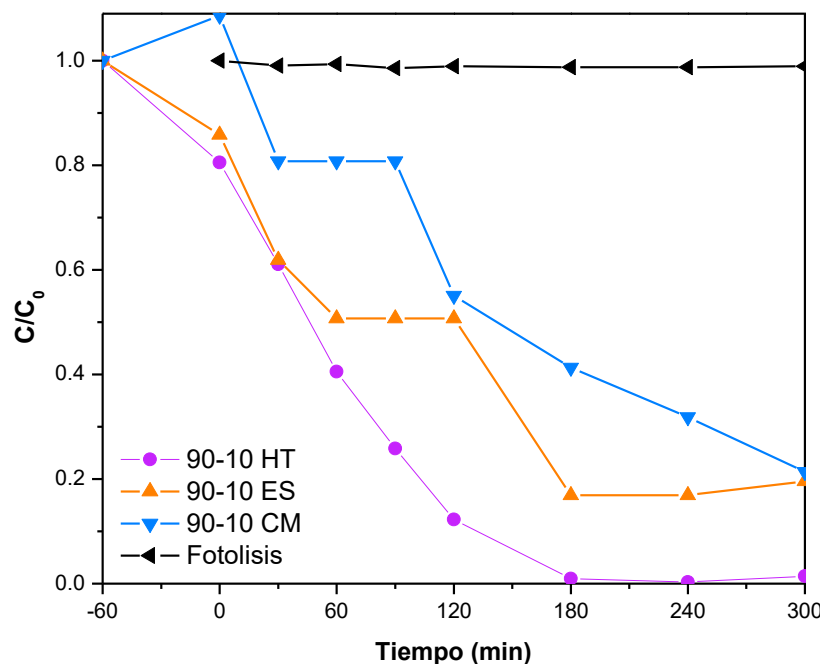


*Figura 3.31 Resumen grafico de la degradación de AM empleando SnO<sub>2</sub> (ES, HT, CM) y SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ES, HT, CM), bajo irradiación LED.*

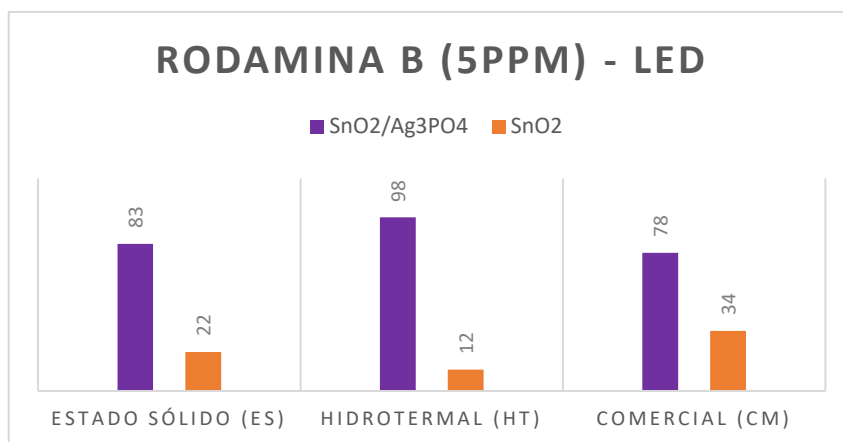
### **3.7.2.2 Pruebas fotocatalíticas para la degradación de Rodamina B (RhB 5 ppm).**

En la Figura 3.32, se muestran los resultados obtenidos al evaluar los óxidos de estaño (CM, HT y ES) y los óxidos mixtos 90/10 SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ES, HT, CM), con el colorante orgánico Rodamina B (5ppm), bajo la irradiación de luz LED de 7w. En la imagen se puede observar el cambio de concentración de la molécula problema con respecto al tiempo; se puede mencionar que los tres óxidos mixtos presentan porcentajes considerables de degradación de la molécula orgánica, particularmente es el caso del óxido mixto HT el que presenta una degradación ligeramente mayor, alcanzando un 98 % de degradación en 300 minutos, seguido del óxido mixto ES con un porcentaje del 83% y el CM con un 78 % de degradación en el mismo tiempo. Con la finalidad de apreciar mejor el

comportamiento de los materiales, se presenta un resumen gráfico (Figura 3.33), con los porcentajes de degradación obtenidos utilizando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), en comparación con los óxidos de estaño puros obtenidos por los diferentes métodos de síntesis (ES, HT, CM). Se puede observar que presentan actividad fotocatalítica alcanzando porcentajes de degradación del 22, 12 y 34 por ciento, respectivamente; por lo tanto, se puede evidenciar el efecto que tiene la adición del 10 % de fosfato de plata, aumentando la actividad fotocatalítica hasta 8 veces más que con el óxido de estaño puro.



*Figura 3.32 Cinética de degradación del colorante RhB, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y LED.*

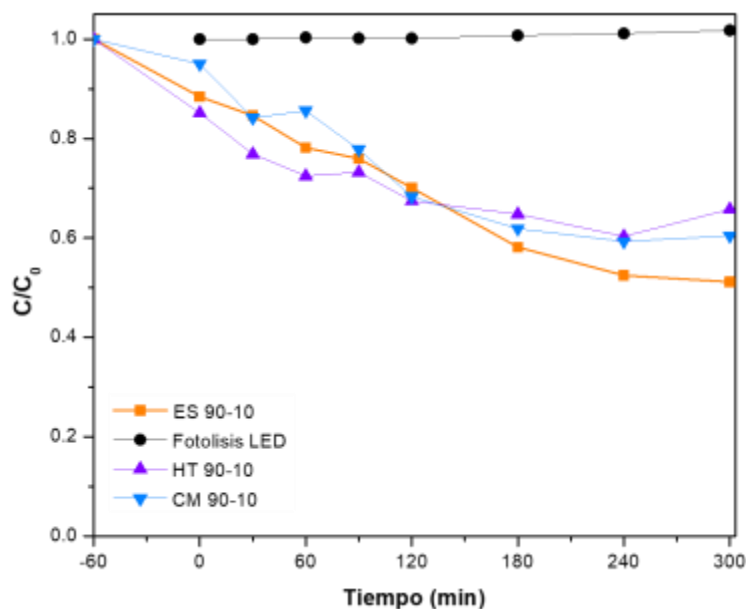


*Figura 3.33 Resumen grafico de la degradación del colorante RhB, bajo irradiación LED.*

### 3.7.2.3 Pruebas fotocatalíticas para la degradación de Índigo Carmín (IC 20 ppm).

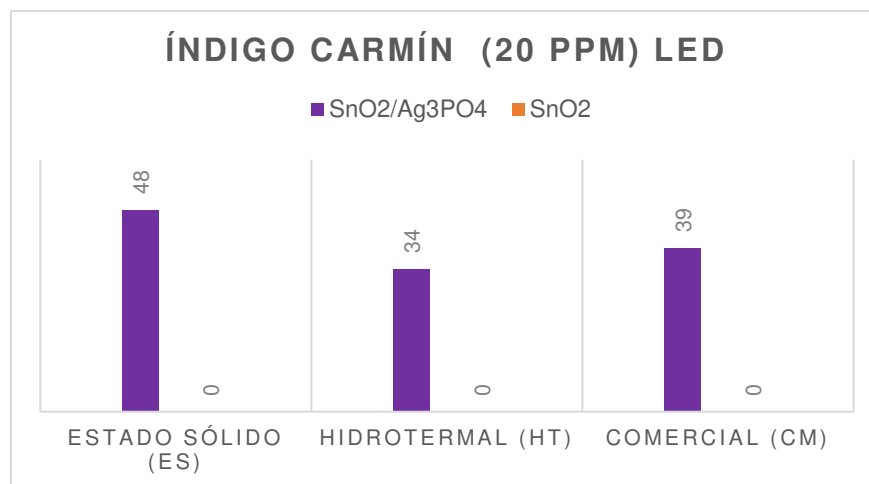
El desempeño fotocatalítico de los óxidos de estaño (CM, HT y ES) y los óxidos mixtos 90/10 SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ES, HT, CM) se probó en la degradación de la molécula orgánica Índigo Carmín (IC), bajo la irradiación de una lámpara LED de 7 watts, durante un tiempo de reacción de 300 minutos. Los resultados se presentan en la Figura 3.34, donde se puede observar que el óxido mixto 90 – 10, obtenido a partir de óxido de estaño sintetizado por estado sólido es el que presenta un porcentaje mayor de degradación del colorante Índigo Carmín, con un valor de 48%, en comparación con los óxidos mixtos de hidrotermal y comercial con valores de 34 y 39% respectivamente. Sin embargo, esta diferencia no es muy significativa.





*Figura 3.34 Cinética de degradación del colorante índigo carmín, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y LED.*

Los porcentajes de degradación obtenidos utilizando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), en comparación con los óxidos de estaño obtenidos por los diferentes métodos de síntesis (ES, HT, CM), se presenta en la (Figura 3.35). De acuerdo con la imagen se puede mencionar que, para el caso del  $\text{SnO}_2$ , puro y sintetizado por los diferentes métodos, no presentan actividad fotocatalítica en la degradación del colorante índigo carmín. Por lo que se puede evidenciar el efecto favorecedor que tiene la adición del fosfato de plata en un 10 %, y que la mezcla obtenida a partir de óxido de estaño sintetizado por estado sólido es la que presenta un resultado ligeramente más favorecedor de degradación bajo irradiación LED.



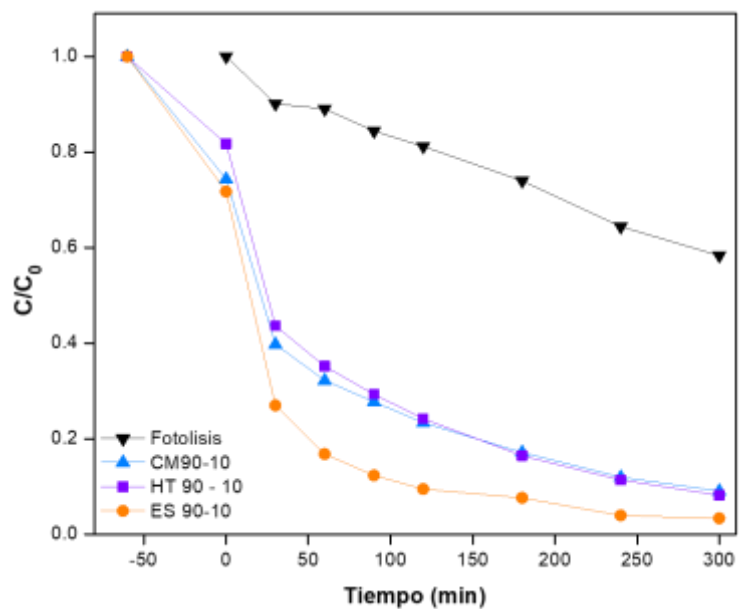
*Figura 3.35 Resumen grafico de la degradación del colorante índigo carmín, bajo irradiación LED.*

### **3.7.3 Pruebas fotocatalíticas bajo irradiación Xe de los óxidos de estaño (CM, HT, ES) y los óxidos mixtos SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.**

Con la finalidad de evaluar las propiedades fotocatalíticas del SnO<sub>2</sub> comercial del SnO<sub>2</sub> sintetizado por hidrotermal y estado sólido y de los óxidos mixtos obtenidos a partir de éstos, fueron probados en la degradación de tres colorantes; Azul de Metileno (10 ppm), Rodamina B (5 ppm) e Índigo Carmín (20 ppm), utilizando como fuente de irradiación una lámpara de xenón de 35 watts, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.2. A continuación se presentan los resultados logrados.

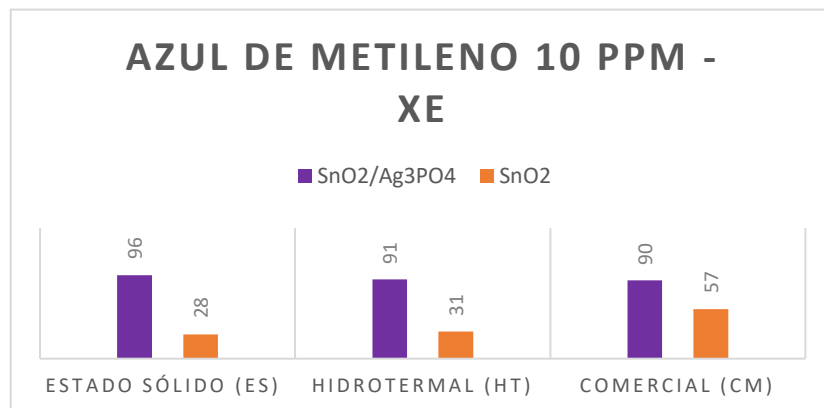
### **3.7.3.1 Pruebas fotocatalíticas para la degradación de azul de metileno (MB 10 ppm).**

Los resultados de la fotodegradación de los catalizadores sintetizados, se muestran en la Figura 3.36, donde se puede observar la cinética de degradación del colorante Azul de Metileno, empleando los óxidos mixtos comercial (CM), hidrotermal (HT) y estado sólido (ES), en la proporción 90 – 10. Los resultados obtenidos evidencian al óxido de estaño de grado comercial, como el material que presenta mayor degradación de la molécula orgánica de Azul de Metileno, alcanzando un porcentaje de degradación del 57%, en un tiempo de 300 minutos; sin embargo, en el caso de los óxidos mixtos el  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtenido a partir del  $\text{SnO}_2$  – ES, muestra los resultados más favorecedores alcanzando el valor máximo de degradación de 96 % en 300 minutos, en comparación con los óxidos mixtos comercial e hidrotermal que presentaron valores de degradación iguales a 90 y 91%, respectivamente, demostrando así que, bajo las condiciones descritas el óxido mixto obtenido a partir de  $\text{SnO}_2$  – ES presenta mayores eficiencias en la degradación del colorante Azul de Metileno.



*Figura 3.36 Cinética de degradación del colorante azul de metileno, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y lámpara de Xe.*

Buscando evidenciar de manera gráfica los resultados antes mencionados, se muestra en la Figura 3.37 un resumen gráfico de la degradación de los óxidos mixtos, comparándolos con el óxido de estaño (CM, HT, ES). Se puede observar que en el desempeño de los óxidos mixtos es mejor que el de los óxidos puros, lo cual hace inferir que el fosfato de plata tiene un efecto favorecedor en la reacción fotocatalítica.

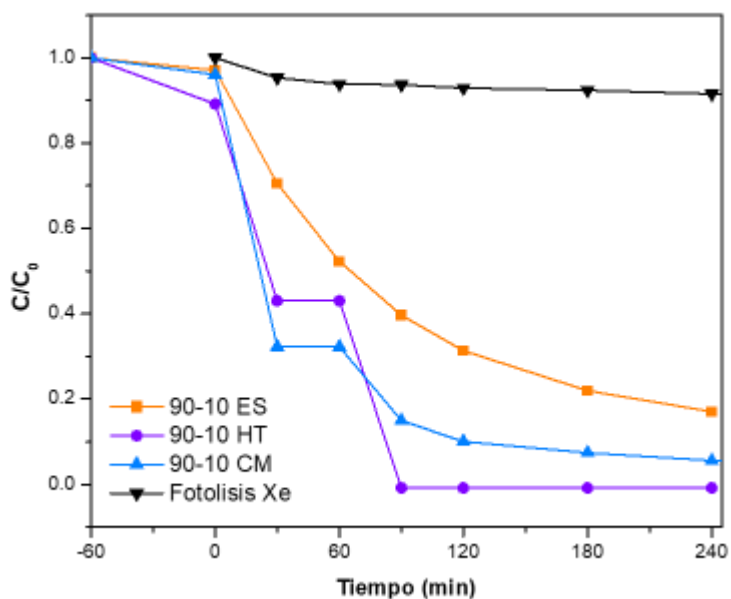


*Figura 3.37 Resumen grafico de la degradación del colorante azul de metileno, bajo irradiación Xe.*

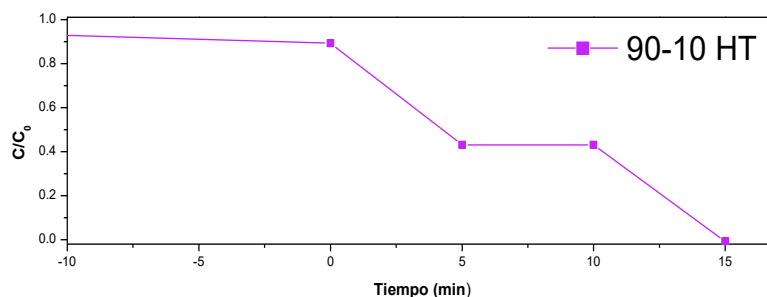
### **3.7.3.2 Pruebas fotocatalíticas para a degradación de Rodamina B (RhB 5 ppm).**

La actividad fotocatalitica de los óxidos de estaño (CM, HT y ES) y los óxidos mixtos SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ES, HT, CM), fue evaluada en la degradación de la molecula orgánica Rodamina B (5ppm), bajo la irradiación de una lámpara de xenón de 35 watts. De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3.38 se puede mencionar que el mayor porcentaje de degradación en este caso fue el de las pruebas realizadas con el SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sintetizado a partir del SnO<sub>2</sub> – HT, con un valor de 100 % de degradación en un tiempo total de 15 minutos. La ampliación de este resultado, en particular, se puede visualizar en la Figura 3.39. Por su parte, el óxido de estaño comercial presenta una degradación del 93 %, seguido de un 83 % de degradación para el óxido mixto sintetizado a partir de

SnO<sub>2</sub> – ES. Notablemente el SnO<sub>2</sub> – HT presenta una diferencia significativa, esto puede deberse a la naturaleza propia del colorante, y la posible interacción con el óxido de estaño sintetizado por el método de hidrotermal, particularmente. Es importante mencionar que en los primeros 30 minutos de irradiación tiene efecto un alto porcentaje de degradación, lo que se puede asociar con una decoloración, en cambio el óxido obtenido por ES, presenta una mejor cinética, la cual podemos asociar con una reacción de orden 1

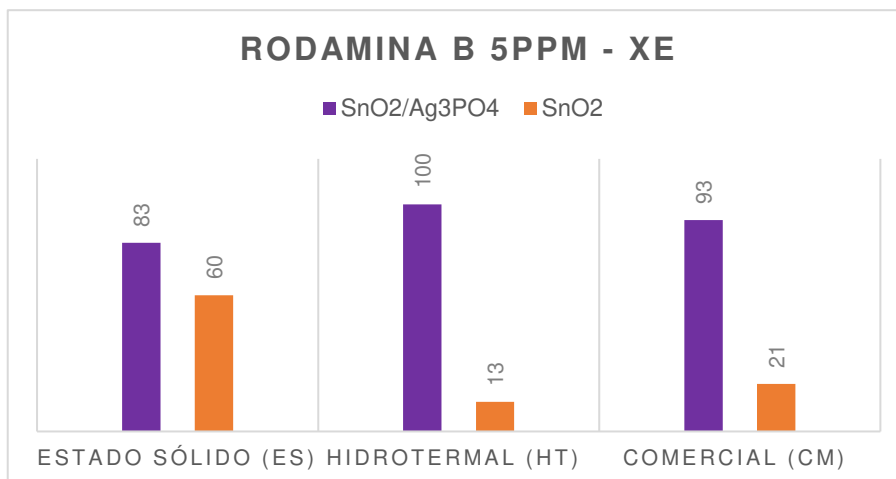


*Figura 3.38 Cinética de degradación del colorante rodamina B, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y lámpara de Xe.*



*Figura 3.39 Cinetica de degradación del óxido mixto HT*

Para la visualización grafica de los porcentajes de degradación obtenidos utilizando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), en comparación con los óxidos de estaño obtenidos por los diferentes métodos de síntesis (ES, HT, CM), se muestra la Figura 3.40 y se puede observar que, en el caso del  $\text{SnO}_2$ , obtenido por los diferentes métodos, estado sólido, comercial e hidrotérmico presentan valores de degradación del 60, 13 y 21 %, respectivamente, lo cual indica el aumento de la actividad fotocatalítica después de la mezcla con fosfato de plata para esta molécula de manera particular, por lo que el efecto en la degradación de este colorante sería objeto de estudios posteriores.

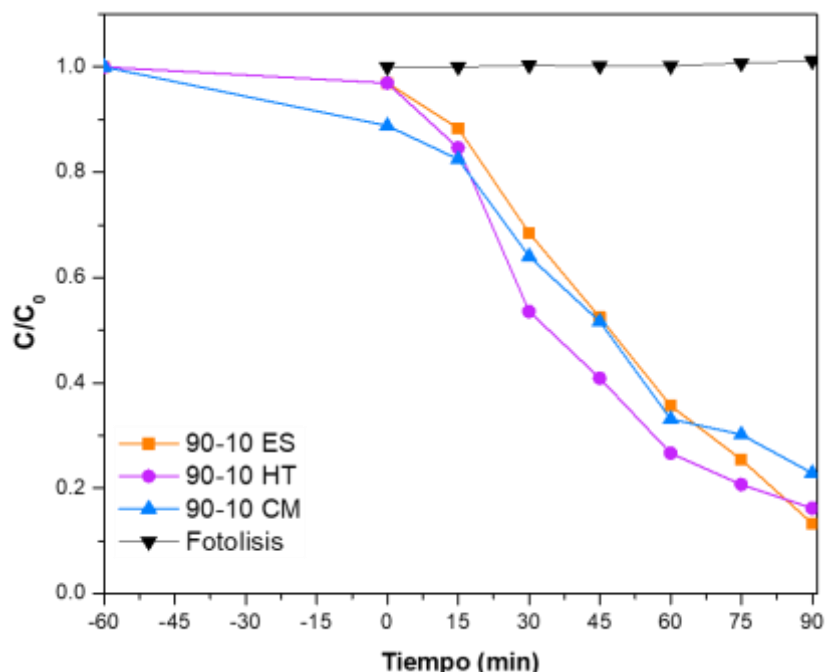


*Figura 3.40 Resumen grafico de la degradación del colorante rodamina B, bajo irradiación Xe*

### 3.7.3.3 Pruebas fotocatalíticas para la degradación de índigo carmín (IC 20 ppm).

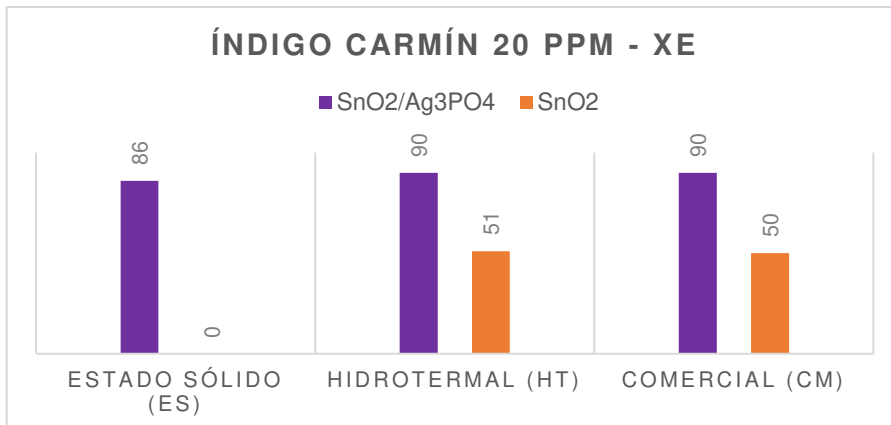
Los óxidos de estaño (CM, HT y ES) y los óxidos mixtos SnO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ES, HT, CM) se pusieron a prueba para determinar su desempeño en la degradación fotocatalítica del colorante orgánico Índigo Carmín (20 ppm), siguiendo los pasos descritos en la sección 2.4.2. Los resultados muestran (Figura 3.41) la cinética de degradación respecto al tiempo. Se puede observar que los óxidos mixtos 90 – 10, obtenidos a partir de óxidos de estaño sintetizados por los diferentes métodos, presentan un porcentaje de degradación del colorante Índigo Carmín con un valor aproximado al 90%, en todos los casos.





*Figura 3.41 Cinética de degradación del colorante índigo carmín, empleando los óxidos mixtos (ES, HT, CM), 90 – 10 y lámpara de Xe.*

Con fines de una visualización gráfica de los resultados, se muestra la Figura 3.42, con los porcentajes de degradación obtenidos utilizando los óxidos mixtos (ES, HT, CM). En comparación con los óxidos de estaño puros (ES, HT, CM), se puede observar que en el caso del SnO<sub>2</sub> puro comercial e hidrotermal, presentan degradaciones del 50 y 51% respectivamente, mientras que el SnO<sub>2</sub>-ES puro no presenta actividad fotocatalítica con este colorante e irradiación.



*Figura 3.42 Resumen gráfico de la degradación del colorante índigo carmín, bajo irradiación Xe*

#### **3.7.4 Pruebas fotocatalíticas del colorante Orange G empleando SnO<sub>2</sub> / Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - ES e irradiación LED y Xe.**

De acuerdo con el desempeño sobresaliente del óxido mixto sintetizado a partir del SnO<sub>2</sub> – ES, donde muestra una competitiva degradación de los colorantes; Azul de Metileno, Rodamina B e Índigo Carmín, se realizaron pruebas fotocatalíticas en la degradación del colorante Orange G (20ppm), bajo irradiación LED y Xe, con la finalidad de complementar los resultados ya presentados.

Los resultados que se presentan en la Figura 3.43 muestran la cinética de degradación del colorante Orange G (20ppm), en comparación con la cinética de degradación conseguida con el resto de las moléculas modelo, se puede observar que el colorante Orange G no presenta adsorción en interacción con el

catalizador durante la hora sin luz, y muestra una degradación normal y constante a través del tiempo (300 minutos), alcanzando una degradación máxima de 93 %. En comparación con el comportamiento del mismo fotocatalizador con las diferentes moléculas orgánicas, se puede decir que éste tiene afinidad en la degradación de todos los contaminantes puestos a prueba; por lo tanto, es un fotocatalizador no selectivo y se propone para su aplicación en la degradación de distintas variedades de contaminantes orgánicos.

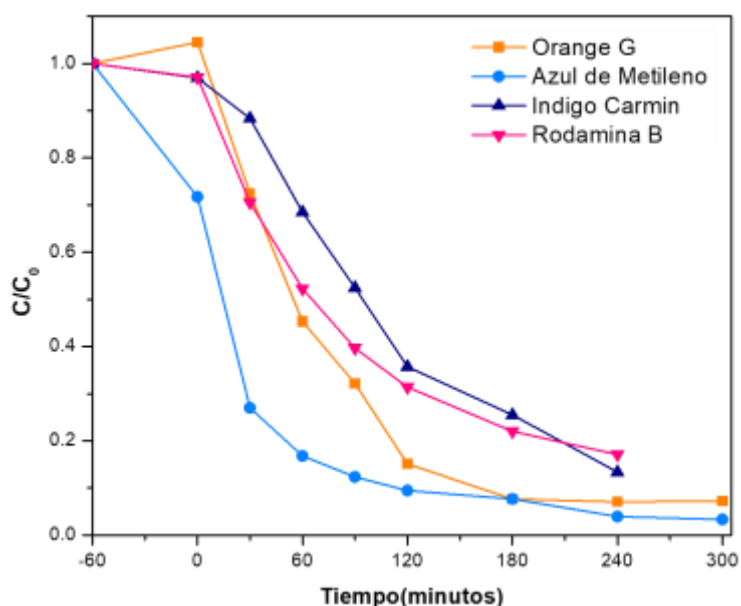
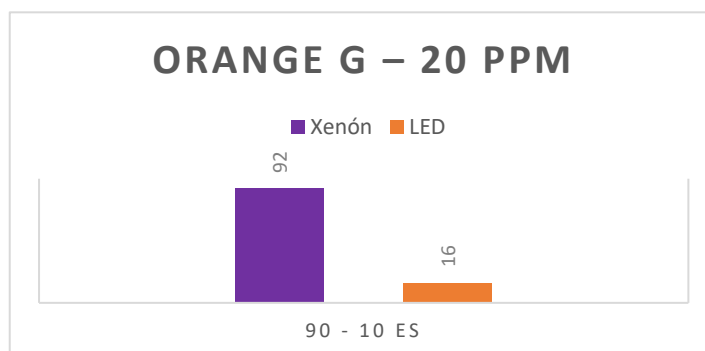


Figura 3.43 Cinetica de degradacion del colorante Orange G.

Por otra parte, en la Figura 3.44 se muestran a manera de resumen gráfico; los porcentajes de degradación obtenidos por el óxido mixto ES, bajo irradiación de una lámpara de Xenón y una lámpara LED, durante un total de tiempo de 300 minutos. La diferencia entre ambas fuentes de irradiación es

significativa; sin embargo, ésta puede estar dada por la diferencia de potencias que cada una de ellas emite.

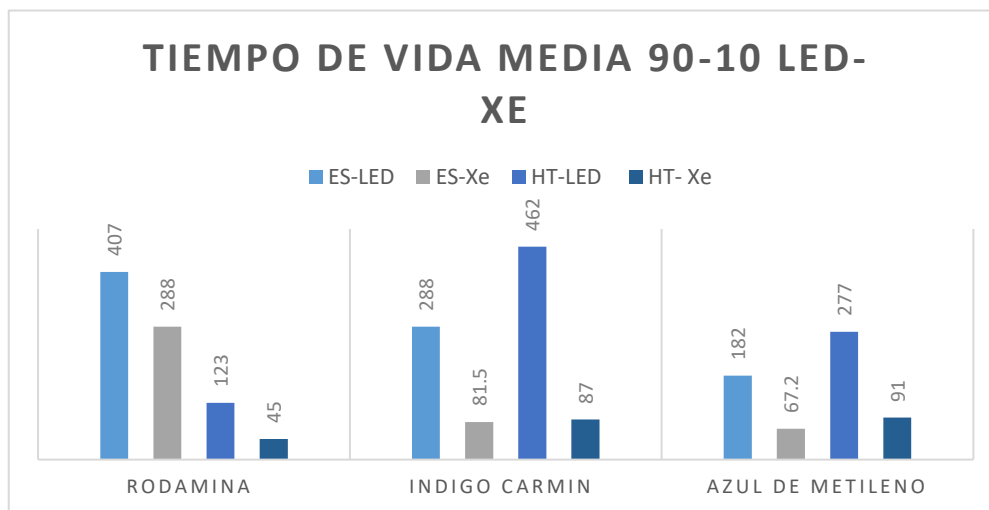


*Figura 3.44 Resumen comparativo de la degradación de Orange G bajo irradiación LED y Xe.*

### 3.8 Tiempo de vida media.

Con el objetivo de evidenciar aquellos materiales que presentaron mejores eficiencias fotocatalíticas de las diferentes moléculas orgánicas modelo, se realizó el cálculo de los tiempos de vida media para cada una de las reacciones realizadas con los óxidos mixtos hidrotermal y estado sólido, los colorantes Azul de Metileno, Rodamina B e Índigo Carmín, bajo irradiación LED y Xe. Los valores de vida media obtenidos para cada colorante y bajo los dos tipos de irradiación se presentan en la Figura 3.45, donde se pueden observar para el caso del Azul de Metileno, utilizando el óxido mixto de estado sólido se obtienen valores de 182 minutos bajo lámpara LED y 67 minutos bajo irradiación de xenón, mientras que las muestras por hidrotermal muestran valores de 277 y 91 minutos para LED y Xe, respectivamente.

Para este colorante, de manera particular, se puede decir que el óxido mixto obtenido a partir de óxido de estaño sintetizado por estado sólido presenta mayor eficiencia al degradar el colorante en menor tiempo, bajo ambos tipos de irradiación, Xe y LED. En el caso de la fotodegradación de la molécula Índigo Carmín, la muestra de estado sólido muestra valores de 288 y 81.5 minutos bajo irradiación LED y Xe respectivamente, mientras que las muestras de hidrotermal dan resultados de 462 y 78 minutos bajo irradiación LED y Xe respectivamente, lo que evidencia que en el caso del colorante Índigo Carmín el fotocatalizador  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES, es el que presenta menores valores en los tiempos de vida media, para la muestra irradiada con lámpara de Xe, y en la irradiación con lámpara de Xe, no se observa una diferencia significativa entre ambos fotocatalizadores. Finalmente, en la degradación del colorante Rodamina B, es el óxido mixto sintetizado a partir de  $\text{SnO}_2$ - HT, que presenta los valores menores de tiempo de vida media, siendo de 123 y 45 minutos bajo la irradiación de LED y Xe respectivamente, en comparación con los valores de 407 y 288 que se obtuvieron utilizando el óxido mixto de estado sólido. Con base en estos resultados se puede determinar que la mezcla  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES y HT son los fotocatalizadores con mayor eficiencia en la degradación de las diferentes moléculas orgánicas en comparación con el óxido de estaño comercial y sus óxidos mixtos por lo que también es posible argumentar que estos no presentan selectividad en la degradación de los diferentes contaminantes orgánicos.



*Figura 3.45 Resumen de los tiempos de vida media de los óxidos mixtos  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES y HT.*

### 3.9 Pruebas electroquímicas.

Con el objetivo de identificar qué características del óxido mixto son las que presentan mayor influencia en el aumento de la actividad fotocatalítica en cada una de las moléculas orgánicas evaluadas, se realizó una serie de pruebas electroquímicas en el óxido mixto  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES, con la finalidad de correlacionar los resultados de las pruebas electroquímicas con los resultados obtenidos de la degradación de los contaminantes.

En este apartado se analizan los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas al  $\text{SnO}_2$ - ES y al óxido mixto  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES, se presentan los resultados de las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica y cronoamperometría.

### 3.9.1 Potencial a circuito abierto (OCP).

El potencial a circuito abierto cambia como una función del tiempo y brinda información de la estructura interfacial y de la cinética de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo. Mediante esta técnica es posible determinar el tipo de semiconductor (n / p), basándose en el estudio de esta transferencia de electrones. Con esta finalidad el resultado obtenido se muestra en la Figura 3.46. Se puede observar que en el caso del  $\text{SnO}_2\text{-ES}$  (a), el fotocatalizador se mantiene estable cuando éste se encuentra en ausencia de luz durante los primeros 60 segundos; posteriormente, al hacer irradiar la luz, éste presenta una disminución en el potencial, lo que es característico de semiconductores tipo n. Finalmente, en el segundo 180, cuando se interrumpe la luz, el material presenta una recuperación lenta hacia su estado inicial. Este comportamiento es característico de materiales con lenta recombinación lo cual puede ser favorecedor dentro del proceso fotocatalítico. Por otra parte, en el caso del óxido mixto  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-ES}$ , se puede observar que durante los primeros 60 segundos de obscuridad el fotocatalizador presenta un comportamiento reductivo. Este comportamiento puede ser debido a la presencia del fosfato de plata y a una posible reducción del mismo. Al hacer irradiar la luz éste tiene una disminución de potencial, lo que significa que éste mantiene el comportamiento de un semiconductor tipo n. Finalmente, al interrumpir la luz, éste tiene la tendencia a recuperarse; sin embargo, existe un aparente decaimiento en la recuperación, lo que posiblemente puede asociarse con la reducción parcial del fosfato de plata [50] por efecto de la luz. Al comparar el espectro obtenido de

ambos materiales se puede evidenciar que el óxido mixto presenta menor potencial, lo cual podría ser un indicativo de que este material presenta una mayor actividad fotocatalítica debido a que esta característica puede ser asociada a una disminución en la recombinación, lo cual ya ha sido corroborado mediante las pruebas fotocatalíticas.

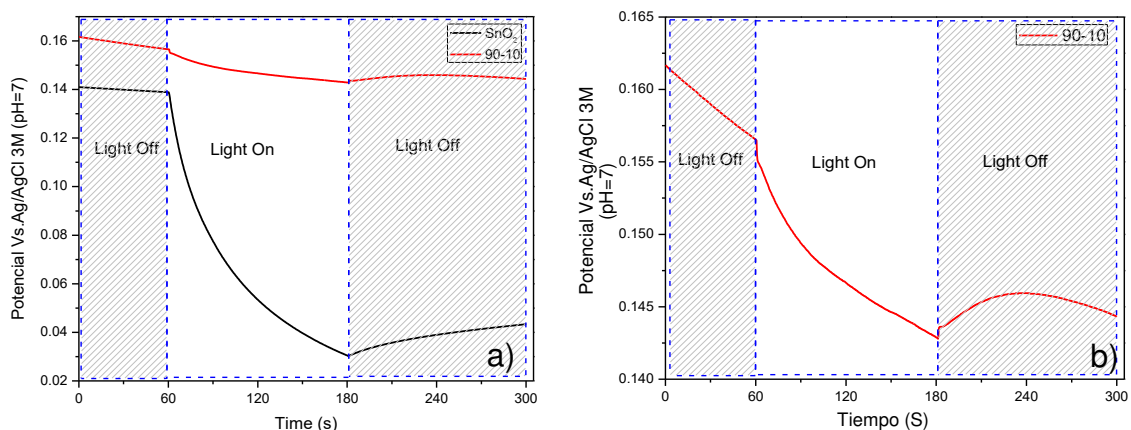


Figura 3.46 Cronopotenciogramas de a)  $\text{SnO}_2$ - ES y b)  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES.

### 3.9.2 Cronoamperometría electroquímica potenciostática.

Esta técnica consiste en el registro del potencial constante (tiempo-corriente) bajo una alteración en las condiciones de iluminación. Este tipo de análisis permite obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y la transferencia de cargas en la interfase. El resultado mostrado en la Figura 3.47 informa el comportamiento de los semiconductores al ser expuestos a la luz. En el caso del  $\text{SnO}_2$ - ES (a), se observa que el material mantiene la estabilidad mientras se encuentra en obscuridad; luego, al encender la luz, éste reacciona rápidamente y se comporta como un semiconductor tipo n. Posteriormente se



puede observar que al interrumpir la iluminación éste se recupera y vuelve a su estado inicial, y mantiene este comportamiento en cada una de las ocasiones. En el caso del óxido mixto (b) se observa que éste presenta un aumento de corriente constante, lo cual puede ser asociado con la reducción parcial del fosfato de plata. El aumento de corriente que se evidencia en el caso del óxido mixto indica que éste sería el material que posiblemente presente mayor actividad fotocatalítica. Este comportamiento corrobora los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica, ya que fue el material que mayor eficiencia fotocatalítica mostró en las moléculas objeto de estudio.

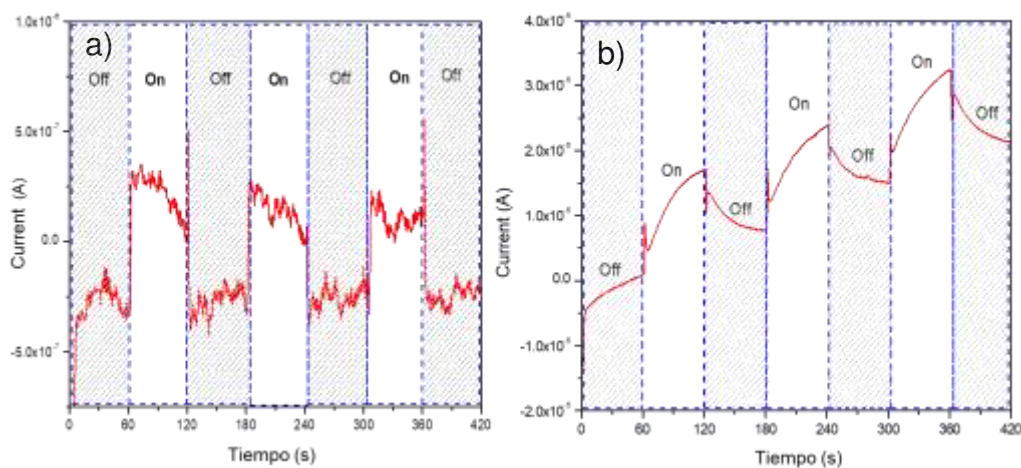


Figura 3.47 Cronoamperogramas del a)  $\text{SnO}_2 - \text{ES}$  y b)  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{ES}$ .

### 3.9.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Esta técnica se emplea para conocer en detalle los fenómenos involucrados durante el intercambio de carga; o bien, para conocer los fenómenos de resistencia en la zona capacitiva. La impedancia describe la resistencia eléctrica, y, en este caso un aumento o disminución de esta resistencia estará asociado directamente con la recombinación del par hueco-electrón. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.48, donde se observa que, en el caso del óxido de estaño sintetizado por estado sólido, este presenta una mayor resistencia de carga, lo cual está asociado con una mayor recombinación del par hueco electrón. Por otro lado, en el caso del óxido mixto, éste presenta una menor resistencia de carga, lo cual es indicativo de una menor recombinación del par hueco-electrón. Basado en estos resultados y en lo obtenido en las pruebas fotocatalíticas es posible confirmar que al mezclar 10% de fosfato de plata con el óxido de estaño permite disminuir la re-combinación del par hueco-electrón para con ello hacer más eficientes las propiedades del óxido de estaño como fotocatalizador, y confirmando la hipótesis planteada en este proyecto.

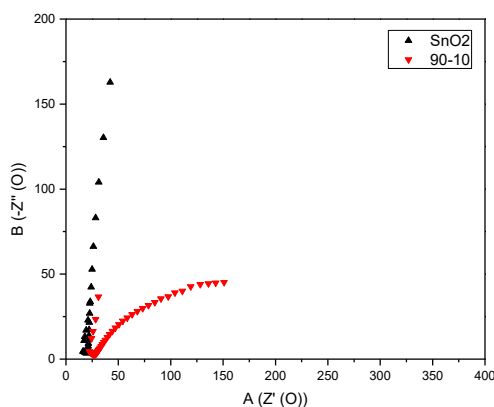


Figura 3.48 Curvas de Nyquist del  $\text{SnO}_2$ - ES y  $\text{SnO}_2 / \text{Ag}_3\text{PO}_4$  - ES.

## CONCLUSIONES.

1. Se logró obtener los óxidos mixtos de forma pura mediante el método de coprecipitación, sin necesidad de tratamientos térmicos.
2. Se determinó que la relación 90-10 del óxido mixto  $\text{SnO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$  presentó mayor eficiencia de degradación
3. Los óxidos mixtos (90-10)  $\text{SnO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$  obtenidos a partir del óxido de estaño, sintetizados por el método de estado sólido e hidrotermal presentaron altas eficiencias de degradación de las diferentes moléculas contaminantes, bajo irradiación de Xe y LED.
4. Los óxidos de estaño sintetizados por estado sólido e hidrotermal no presentan selectividad en la degradación de contaminantes orgánicos.
5. Propiedades como el ancho de banda de energía prohibida y el valor de área superficial, son factores que influyen en el incremento de la actividad fotocatalítica, de los materiales.
6. De acuerdo a los resultados obtenidos, la iluminación LED puede ser considerada como una alternativa competitiva debido a la simplicidad de funcionamiento.
7. La adición de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  al 10 % en peso, favorece la actividad foto catalítica al disminuir la velocidad de recombinación del par hueco- electrón evidenciado por pruebas electroquímicas.
8. La degradación del Azul de Metileno, bajo irradiación LED, empleando los oxido mixtos, aumento un 45% más respecto a los óxidos de estaño puros.

9. La degradación del colorante Rodamina B, bajo irradiación LED, empleando los óxidos mixtos, aumento un 64% más respecto a los óxidos de estaño puros.
10. La degradación del colorante Índigo Carmín, bajo irradiación LED, empleando los óxidos mixtos, aumento un 40% más respecto a los óxidos de estaño puros.

## REFERENCIAS.

1. RAMÍREZ HERNÁNDEZ, O. IDENTIFICACIÓN DE PROBLEMÁS AMBIENTALES EN COLOMBIA A PARTIR DE LA PERCEPCIÓN SOCIAL DE ESTUDIANTES UNIVERSITARIOS LOCALIZADOS EN DIFERENTES ZONAS DEL PAÍS. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* [Internet]. 2015;31(3):293-310. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37041042009>
2. RESTREPO, G., RIOS, L., MARIN, J., MONTOYA, J. and VELASQUEZ, J. (2008). EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE AGUAS INDUSTRIALES RESIDUALES EMPLEANDO ENERGÍA SOLAR. *DYNA*, [online] (155), pp.145-153. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v75n155/a14v75n155.pdf> [Accessed 5 Jul. 2018].
3. Riojas-Rodríguez, H., Schilmann, A., López-Carrillo, L. and Finkelman, J. (2013). La salud ambiental en México: situación actual y perspectivas futuras. *Salud Pública de México*, 55(6), p.638.
4. Rincón, A., Giraldo, S. and Pulgarín, C. (n.d.). Desinfección de agua por fotocátalisis Aspectos básicos. *Solar safe water*, nd(nd), pp.203-226.
5. García-Gómez, C.; Gortáres-Moroyoqui, P.; Drogué, P.; (2011). "Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción". *Química Viva*, num. Agosto-Sin mes, pp. 96-105.

6. Gil, M., Soto, A., Usma, J. and Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, [online] 7(2), pp.52•73. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>
7. Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E., Pons, M., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A. and Nejmeddine, A. (2007). Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 74(2), pp.439-445.
8. Ehrampoush, M., Moussavi, G., Ghaneian, M., Rahimi, S. and Ahmadian, M. (2011). REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM TEXTILE SIMULATED SAMPLE USING TUBULAR REACTOR AND TiO<sub>2</sub>/UV-C PHOTOCATALYTIC PROCESS. *ran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, [online] 8(1), pp.35-40. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/298945607 Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO<sub>2</sub>UV-C photocatalytic process](https://www.researchgate.net/publication/298945607_Removal_of_methylene_blue_dye_from_textile_simulated_sample_using_tubular_reactor_and_TiO_2UV-C_photocatalytic_process)
9. Abdellah, M., Nosier, S., El-Shazly, A. and Mubarak, A. (2018). Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO<sub>2</sub>/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria Engineering Journal*, 57(4), pp.3727-3735.
10. Miculescu, A. and Wiklund, L. (2010). Methylene blue, an old drug with new indications?. *Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivă*, 17(1), pp.35-41.

11. Wilhelm, P. and Stephan, D. (2007). Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185(1), pp.19-25.
12. Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. and Serpone, N. (1998). Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(30), pp.5845-5851.
13. Yu, K., Yang, S., He, H., Sun, C., Gu, C. and Ju, Y. (2009). Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: Pathways and Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(37), pp.10024-10032.
14. Othman, I., Mohamed, R. and Ibrahim, F. (2007). Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(1), pp.80-85.
15. Gemeay, A., Mansour, I., El-Sharkawy, R. and Zaki, A. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2), pp.109-120.
16. Ahmed, M., Messih, M., El-Sherbeny, E., El-Hafez, S. and Khalifa, A. (2017). Synthesis of metallic silver nanoparticles decorated mesoporous SnO<sub>2</sub> for removal of methylene blue dye by coupling adsorption and photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 346, pp.77-88.

17. García-Gómez, C.; Gortáres-Moroyoqui, P.; Drogué, P.; 2011. "Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción". *Química Viva*, num. Agosto-Sin mes, pp. 96-105.
18. Forero, Jorge-Enrique; Ortiz, Olga-Patricia; Rios, Fabian; 2005. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería". *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, num. Diciembre, pp. 97-109.
19. Jaramillo Páez, C. and Taborda Ocampo, G. (2006). LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES. *Revista Universidad de Caldas*, pp.71-88.
20. Domenech, X., F. Jardim, W. and I. Litter, M. (2003). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. [online] Available at: [https://www.researchgate.net/publication/237764122\\_Procesos\\_avanzados\\_de\\_oxidacion\\_para\\_la Eliminacion\\_de\\_contaminantes/citations](https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la Eliminacion_de_contaminantes/citations)
21. Forero, J. y Ortiz, O. y Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, [en línea] 3(1), pp.97-109. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46530107>
22. Jaramillo Páez, C. and Taborda Ocampo, G. (2006). LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES. *Revista Universidad de Caldas*, pp.71-88.
23. Rubiano H., C. y Laguna C., W. y Zapata S., C. y Marin S., J. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los



procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, [en línea] 8(1), pp.105-121. Disponible en:

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169421171002>

24. Fujishima, A. and Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), pp.750-760.

25. Rodríguez, J., Candal, R., Solis, J., Estrada, W. and Blesa, M. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *solar safe water*, [online] pp.135-152. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/284150205>.

26. Garcés Giraldo, L., Mejía Franco, E. and Santamaría Arango, J. (n.d.). La fotocatálisis como alternative para el tratamiento de aguas residuales. *Revista lasallista de investigacion*, 1(1), pp.83-92.

27. Naevaez-Martínez, M., Espinoza-Montero, P., Quiroz-Chavez, F. and Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Avances en química*, 12(2-3), pp.45-59.

28. Naturaleza y turismo. (2017). Casiterita. Minerales. [online] Available at: <https://www.asturnatura.com/mineral/casiterita/749.html>

29. Wang, D., Li, L., Luo, Q., An, J., Li, X., Yin, R. and Zhao, M. (2014). Enhanced visible-light photocatalytic performances of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> surface-modified with small amounts of TiO<sub>2</sub> and Ag. *Applied Surface Science*, 321, pp.439-446.

30. Abdelkader, E., Nadja, L. and Rose-Noëlle, V. (2015). Adsorption of Congo red azo dye on nanosized SnO<sub>2</sub> derived from sol-gel method. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(1), pp.53-70.

31. Faisal, M., Ibrahim, A., Harraz, F., Bouzid, H., Al-Assiri, M. and Ismail, A. (2015). SnO<sub>2</sub> doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397, pp.19-25.
32. Mosquera Lozano, A. y Arana Varela, J. y Rodríguez Páez, J. (2007). Síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y su uso en la conformación de varistores. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, [en línea] (39), pp.33-41. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003904>
33. Rodríguez, J., Candal, R., Solis, J., Estrada, W. and Blesa, M. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *solar safe water*, [online] pp.135-152. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/284150205>.
34. Patil, G., Kajale, D., Gaikwad, V. and Jain, G. (2012). Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrothermal route. *International Nano Letters*, 2(1).
35. Pham Van Viet, Cao Minh Thi, and Le Van Hieu, "The High Photocatalytic Activity of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 4231046, 8 pages.
36. Khairy, M. and Zakaria, W. (2014). Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(4), pp.419-426.
37. Maziarz, W. (2019). TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors. *Applied Surface Science*, 480, pp.361-370

38. Ifeacho, P., Wiggers, H. and Roth, P. (2005). SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mixed oxide particles synthesized in doped premixed H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2), pp.2577-2584.
39. Mendoza-Damián, G., Hernández-Gordillo, A., Tzompantzi, F. and Gómez, R. (2015). Photocatalytic Degradation of Phenol Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> Mixed Oxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(9), pp.7258-7261.
40. Abdel-Messih, M., Ahmed, M. and El-Sayed, A. (2013). Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nano mixed oxides prepared by sol–gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 260, pp.1-8.
41. Secretaria de economia (2014). minería, estadísticas y estudios del sector minero. ciudad de México: coordinación general de minería., pp.1-8
42. Coutiño Rodríguez, E. and Pérez Gutiérrez, R. (2007). los compuestos de plata y salud. *Altepepaktli*, [online] 3(5), pp.29-38. Available at: <http://132.248.9.34/hevila/Altepepaktli/2007/vol3/no5/5.pdf> [Accessed 19 Oct. 2017].
43. Dong, C., Wu, K., Li, M., Liu, L. and Wei, X. (2014). Synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–ZnO nanorod composites with high visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 46, pp.32-35.
44. Cui, X., Zheng, Y., Zhou, H., Yin, H. and Song, X. (2016). The effect of synthesis temperature on the morphologies and visible light photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, pp.328-334.

45. Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1).
46. Ardila Melo, R., Pinzón-Bedoy, M. and García-Páez, I. (2017). SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO Y CARACTERIZACIÓN DE FOSFATO TRICÁLCICO DOPADO CON MAGNESIO Y ZINC. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 37(2), pp.258-266
47. Palacio Santos, L. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, [en línea] (32), pp.51-61. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003205>
48. Song, X., Li, R., Xiang, M., Hang, S., Yao, K. and Huang, Y. (2017). Morphology and photodegradation performance of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared by  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . *ceramics international*, 43(5), pp.4692-4701.
49. Sulaeman, U., Liu, B., Yin, S. and Sato, T. (2017). Synthesis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  using Hydrophylic Polymer and Their Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12(2), p.206.
50. Cai, L., Jiang, H. and Wang, L. (2017). Enhanced photo-stability and photocatalytic activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  via modification with  $\text{BiPO}_4$  and polypyrrole. *Applied Surface Science*, 420, pp.43-52.

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Ing. Yerania Sarahí Rodríguez Ramírez**

Candidata a obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en  
Ingeniería Ambiental

**Tesis: Evaluación de las propiedades fotocatalíticas del sistema  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  bajo luz Xenón y LED en la degradación de contaminantes orgánicos en un medio acuoso**

### **Información general:**

E-mail: [Yerania.sarahi@gmail.com](mailto:Yerania.sarahi@gmail.com)

Celular: 8121229502

### **Formación:**

Ingeniería industrial, Universidad TecMilenio, (2013-2017).

### **Actividades extracurriculares:**

- Participación como exponente de un cartel en el Congreso Internacional de Investigación de Materiales IMRC 2018, con el cartel titulado: Photocatalytic activity of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Under irradiation of LED light for the degradation of methylene blue.”
- Participación como exponente oral en el Congreso Internacional de Investigación de Materiales IMRC 2019, con la presentación titulada: “Photocatalytic efficiency of the  $\text{SnO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  system in the degradation of organic dyes under simulated sunlight”